CONSEIL PERMANENT INTERNATIONAL POUR
L'EXPLORATION DE LA MER

RAPPORTS
ET
PROCÈS-VERBAUX DES RÉUNIONS

VOLUME LXXIX

ÜBER DAS KOHLENSÄURESYSTEM IM MEERWASSER

BERICHT ÜBER DIE UNTERSUCHUNG EINER ARBEITSKOMMISSION

EN COMMISSION CHEZ
ANDR. FRED. HØST & FILS
COPENHAGUE

Prix: Kr. 3.25.

Septembre 1932.

800. IX. 1932.

COPENHAGUE — IMPRIMERIE BIANCO LUNO A/S

ÜBER DAS KOHLENSÄURESYSTEM IM MEERWASSER

BERICHT ÜBER DIE IM FRÜHJAHR 1931 IN HELSINGFORS VON EINER ARBEITSKOMMISSION DER INTERNATIONALEN MEERESFORSCHUNG AUSGEFÜHRTEN UNTERSUCHUNGEN

ERSTATTET VON

K. BUCH, H. W. HARVEY, H. WATTENBERG und S. GRIPENBERG

REDIGIERT VON

KURT BUCH

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

Tabellenverzeichnis 6
Bezeichnungen 7
I. Einleitung 8
II. Das Gleichgewichtssystem der Kohlensäure 9
1) Die Gleichgewichtsgleichungen 9
2) Der Einfluss von hohen Drucken 16
III. Die Methoden 16
1) Die Bestimmung der Wasserstoffionenzahl 16
A. Die Chinhydronmethode 17
a) Apparatur 17
b) Ausführung der Messung 18
c) Berechnung von pH 18
d) Kontrolle der H'-Messungen 21
B. Spektrophotometrische Wasserstoffionenmessungen 21
2) Bestimmung der CO_2-Tension 23
3) Bestimmung der Titrationsalkalinität (Alkalireserve) 23
4) Bestimmung der Totalkohlensäure 23
IV. Bestimmung von K_1' bei 20° 24
1) Vorbehandlung der Wasserproben 24
2) Messungsergebnisse 25
A. Versuchsreihe I 25
B. Versuchsreihe II 29
3) Darstellung der Resultate 32
4) Vergleich mit älteren Bestimmungen 34
5) Die Aktivität des Bikarbonations 36
V. Bestimmungen von K_1' bei verschiedenen Temperaturen 38
1) Messungsergebnisse, Versuchsreihe III 39
2) Vergleich mit älteren Bestimmungen 40
3) Berechnung von Temperaturkurven 41
A. Vervollständigung der Temperaturkurve der thermodynamischen Konstante 42
B. Vervollständigung der Temperaturkurve von pKa_1' für 34 ‰ 43
C. Definitive Temperaturkurven und Temperaturabhängigkeit von f_{HCO_3} 44
4) Berechnung von Interpolationstabellen zur Auffindung von pK_1' und pK_{c_1} bei gegebenen Temperaturen und Chlorgehalten 45

Seite

VI. Bestimmung von K_2' 47
1) Messungsergebnisse, Versuchsreihe IV 48
2) Darstellung der Resultate, Aktivität der CO_3-Ionen 50
A. Die thermodynamische Konstante Ka_2 50
a) Die Arbeit von Walker, Bray und Johnston 50
b) Die Arbeit von Hastings und Sendroy 51
B. Berechnung von Gleichungen für pK_2' und $pf_{CO_3''}$ bei 20° 52
3) pK_2' bei verschiedenen Temperaturen 53
4) Berechnung einer Interpolationstabelle zur Auffindung von pK_2' bei verschiedenen Temperaturen und Chlorgehalten 53
VII. K_1' und K_2' bei hohen Drucken 54
VIII. Praktische Anwendung der Untersuchungsresultate zur Berechnung von p_{CO_2} c_{CO_2}, $c_{HCO_3'}$, $c_{CO_3''}$ und ΣCO_2 56
1) Berechnung von p_{CO_2} 56
A. Ausführliche Berechnung für alle im Meerwasser möglichen pH, Salzgehalte und Alkalinitäten 56
B. Tabellen zur Entnahme von p_{CO_2} gültig für Chlorgehalte von 15—21 ‰, Temperaturen von 0°—30° und p_H 7.6—8.5 60
2) Berechnung von c_{CO_2} 61
3) Berechnung von $c_{HCO_3'}$ und $c_{CO_3''}$ 64
4) Berechnung der Totalkohlensäure 64
5) Berechnung der Kohlensäurekonstituenten in grösseren Meerestiefen 66
Literaturverzeichnis 68

TABELLENVERZEICHNIS

Seite

1. Aktivität des Wassers bei verschiedenen *Cl*-Gehalten 13
2. Versuchsreihe I. Vorläufige Bestimmung von pK_1' bei 20° in Wasser von 34.5 ‰ S. .. 27
3. Verzeichnis der bei den Versuchen angewandten Wasserproben 29
4. Versuchsreihe II. Bestimmung von pK_1' bei 20° in Wasser von verschiedenen Salzgehalten 30/31
5. Äquivalentkonzentration der Ionen des Meerwassers 34
6. $pf_{HCO_3''}$ und $f_{HCO_3'}$ für äquidistante *Cl*-Gehalte 36
7. $pa_H - p_H$ bei verschiedenen Temperaturen 39
8. Versuchsreihe III. Bestimmung von pK_1' bei verschiedenen Temperaturen in Wasser von 34 ‰ *S* 39
9. Temperaturkoeffizienten von pKa_1 verschiedener Forscher 41
10. pKa_1 und pKa_1' (34 ‰) bei verschiedenen Temperaturen 44
11. pKa_1' (34 ‰, ausgeglichene Werte) und $pf_{HCO_3'}$ bei verschiedenen Temperaturen 45

12a. pK_1' und pC bei verschiedenen Temperaturen und *Cl*-Gehalten 46

12b. pK_{c_1} bei verschiedenen Temperaturen und *Cl*-Gehalten 47

13. Versuchsreihe IV. Bestimmung von pK_2' bei 20° in Wasser von verschiedenen Salzgehalten 49
14. pKa_2 bei verschiedenen Temperaturen 51
15. $pf_{CO_3''}$ und $f_{CO_3''}$ für äquidistante *Cl*-Gehalte 52
16. pK_2' bei verschiedenen Temperaturen und *Cl*-Gehalten 54
17. Einfluss des Druckes auf die Dissoziation der Kohlensäure 55
18. Einfluss des Wasserdruckes in verschiedenen Tiefen auf pK_1 und pK_2 56
19. Enthaltend $\mathrm{Log}\, k_{HCO_3'}$, $\frac{1}{k_{HCO_3'}}$, $\mathrm{Log}\, k_{CO_3''}$ und $\frac{1}{k_{CO_3''}}$ zur Bestimmung von $c_{HCO_3'}$ und $c_{CO_3''}$ 57
20. p_{CO_2} und ΣCO_2 bei verschiedenen $t°$, p_H und *Cl*-Gehalten 58/59
21. Beobachtete und berechnete p_{CO_2}-Werte 61
22. Löslichkeit der Kohlensäure in *NaCl*-Lösungen 62/63
23. Beobachtete und berechnete ΣCO_2-Werte 65
24. Tiefenkorrektur bei der p_H-Bestimmung 67
25. Verhältnis der spez. Gew. in verschiedenen Tiefen zum spez. Gew. an der Oberfläche 67

BEZEICHNUNGEN

c_x	Totalkonzentration Mol/L der Molekül- oder Ionensorte x.
a_x	Aktivität Mol/L der Molekül- oder Ionensorte x.
f_x	Aktivitätskoeffizient ($a_x = c_x f_x$).
p_x	Negativer BRIGG'scher Logarithmus von x, z. B. $paH = -\text{Log}\, aH$, $pK_1' = -\text{Log}\, K_1'$, $pf_{HCO_3'} = -\text{Log}\, f_{HCO_3'}$.
a_H	Aktivität der Wasserstoffionen (Aus der gemessenen elektromotorischen Kraft mit Hilfe von BJERRUM und UNMACKS E_0-Wert erhalten).
p_H	Wasserstoffexponent, berechnet mit dem SÖRENSEN-CLARK'schen E_0-Wert.
Ka_1	Thermodynamische (für unendliche Verdünnung geltende) erste Dissoziations- oder Aktivitätskonstante der Kohlensäure, berechnet unter Anwendung von paH.
Ka_2	Dito zweite Konstante.
Ka_1' und Ka_2'	»Scheinbare« Dissoziationskonstanten, berechnet mit paH, definiert durch die Gleichung 8) bzw. 9), Seite 11.
K_1' und K_2'	Erste und zweite »scheinbare« Konstante, berechnet unter Anwendung von pH (SÖRENSEN).
K_{c_1}	Erste »Konzentrationskonstante« der Kohlensäure definiert durch Gl. 10) Seite 12.
pC	Faktor zum Berechnen von p_{CO_2}, definiert durch Gl. 44) Seite 56.
α_0	Löslichkeit des CO_2 cm³/L (0°, 760 mm) in destilliertem Wasser, definiert durch die Gleichung 1 a), Seite 9.
α_S	Dito Löslichkeit in Wasser vom Salzgehalte S ‰.
c_0, c_S	Entsprechende Löslichkeiten ausgedrückt in Mol/L.
p/p_0	Verhältnis der Dampfdrucke von salzgehaltigem Wasser p und reinem Wasser p_0 ($p/p_0 = a_{H_2O}$).
p_{CO_2}	Kohlensäuretension des Meerwassers.
$k_{HCO_3'}$	Faktor zum Berechnen von $c_{HCO_3'}$. (Vgl. Seite 56).
$k_{CO_3''}$	Faktor zum Berechnen von $c_{CO_3''}$. (Vgl. Seite 64).
ΣCO_2	Totalkohlensäuregehalt des Meerwassers.

I. Einleitung.

In der Jahresversammlung der Internationalen Meeresforschung Mai—Juni 1930 in Kopenhagen wurde beschlossen, eine Arbeitskommission zu beauftragen, das Gleichgewichtssystem der Kohlensäure im Meerwasser und die Abhängigkeit desselben von einwirkenden Faktoren einer eingehenden experimentellen Prüfung zu unterziehen. Als Mitglieder der Kommission wurden von der Jahresversammlung folgende Herren vorgeschlagen: Dr. K. Buch, Helsingfors, Mr. H. W. Harvey, M. A., Plymouth, Dr. H. Wattenberg, Berlin. Als Assistent und für die Kalkulationsarbeiten war auch Magister, Frl. Stina Gripenberg, Helsingfors, beteiligt.

Die Arbeit der Kommission wurde in das chemische Laboratorium des Institutes für Meeresforschung in Helsingfors, Finnland, verlegt. Dem Direktor des Institutes, Professor R. Witting, ist die Kommission zu Dank verpflichtet sowohl für die bereitwillig zur Verfügung gestellten Räume als für einen Teil des Arbeitsmaterials und der Ausrüstung.

Die Kommission begann ihre Arbeit am 22. Febr. 1931, nachdem vorher von dem am Orte wohnhaften Kommissionsmitgliede die experimentelle Ausrüstung beschafft und installiert war.

Der erste Teil der Untersuchung, die Bearbeitung des Kohlensäuresystems bei konstanter Temperatur (20°), wurde im Verlaufe des Frühlings durchgeführt. Für eine sich als notwendig erweisende Untersuchung über die Einwirkung der Temperatur auf das System reichte die für die gemeinschaftliche Arbeit zur Verfügung stehende Zeit von 2 Monaten nicht aus. Daher wurde diese Untersuchung im September und Oktober von Buch allein durchgeführt, und sodann die Bearbeitung des ganzen Materials nach gemeinschaftlich mit den übrigen Beteiligten beschlossenen Prinzipien von Buch und Frl. Gripenberg zu Ende geführt.

Arbeitsprogramm.

Als Arbeitsunterlage für die Kommission diente ein von Buch (14) der obenerwähnten Jahresversammlung vorgelegter Bericht über den damaligen Stand der Kohlensäureforschung im Meere, dem ein Arbeitsprogramm über Wege und Mittel zur weiteren Erforschung der Frage beigelegt war.

Danach bestand die nächste Aufgabe in der Bestimmung der scheinbaren Dissoziationskonstanten der Kohlensäure im Meerwasser, sowie ihrer Abhängigkeit von den Faktoren Salzgehalt und Temperatur. Bei der Wahl der Arbeitsmethoden und Art der Bearbeitung des experimentellen Materials war besonders der Umstand zu beachten, dass die Resultate dem Zweck dienen sollten, die Bestimmung des CO_2-Gleichgewichts-

zustandes einer beliebigen Meerwasserprobe im Augenblick der Entnahme an der Hand möglichst einfacher, an Bord ausführbarer Beobachtungen zu ermöglichen.

In der erwähnten Arbeit von Buch war dargelegt, dass dieses am einfachsten geschehen kann mit Hilfe der Bestimmung von Temperatur, Salzgehalt (Chlorgehalt), Wasserstoffzahl (pH) und Titrationsalkalinität. Die endgültigen Gleichungen müssen also diese Grössen enthalten. Naturgemäss müssen dann bei der Verwertung unserer Resultate zur Beurteilung des Kohlensäuregleichgewichts einer gegebenen Wasserprobe, die einzelnen Grössen in gleicher Weise definiert werden wie bei Feststellung der Dissoziationskonstanten. Diese Notwendigkeit bereitete der theoretischen Behandlung unseres Materials gewisse Schwierigkeiten, besonders was die Berechnung der Wasserstoffzahl (pH) betrifft. Denn hier hat sich allgemein eine konventionelle Darstellungsweise eingebürgert, die den jetzigen theoretischen Kenntnissen auf dem Gebiete nicht mehr exakt genügt, die aber schwerlich ignoriert werden kann. Andererseits besitzen wir aber eine gewisse Freiheit in der Wahl; denn es handelt sich für uns weniger darum, theoretisch möglichst absolut richtige, als viel mehr einwandfrei definierte, leicht reproduzierbare Grössen zu bestimmen, die man zur praktischen Berechnung verwenden kann. Diese Frage wird bei der Behandlung der Methodik näher erörtert.

Im folgenden wird zuerst eine kurze theoretische Übersicht über das Problem gegeben. Sodann folgt eine Beschreibung der Methodik und der Darstellungsweise der Messresultate, die Messungsserien zur Bestimmung der beiden Dissoziationskonstanten K_1' und K_2', tabellarische Darstellung der Resultate und schliesslich Anweisungen und Tabellen für die Anwendung unserer Ergebnisse zur Berechnung der Kohlensäurekonstituenten in einer gegebenen Wasserprobe unter gegebenen physikalischen und chemischen Bedingungen.

II. Das Gleichgewichtssystem der Kohlensäure.

1) Die Gleichgewichtsgleichungen.

Wenn Wasser mit CO_2-haltiger Luft geschüttelt wird, so stellt sich zwischen dem CO_2 im Wasser und dem im Gasraume ein Gleichgewicht ein, welches sich gemäss dem Gesetze von Henry in einem bei gegebener Temperatur konstantem Konzentrationsverhältnis beider Phasen äussert:

$$1) \qquad \frac{CO_2\text{-Konzentration im Wasser}}{CO_2\text{-Konzentration im Gasraum}} = \text{konstant.}$$

Wenn die Konstante bekannt ist, können wir die Konzentration von CO_2 im Wasser c_{CO_2} durch Analyse des CO_2-Gehaltes der Luft feststellen, auch dann, wenn das Wasser Reaktionsprodukte der Kohlensäure wie Karbonate oder Bikarbonate gelöst enthält. Geben wir die Konzentration des CO_2 im Wasser in Molen pro Liter an und drücken die Konzentration des CO_2 im Gasraume durch den vom CO_2 ausgeübten Partialdruck p_{CO_2} in Atmosphären aus, so gilt

$$1a) \qquad \frac{c_{CO_2}}{p_{CO_2}} = \frac{\alpha \cdot 10^{-3}}{22.26} = c,$$

wo α die Löslichkeit des Kohlendioxyds bedeutet, ausgedrückt als die in 1 L Wasser gelöste Anzahl cm³ CO_2 (0°, 760 mm) im Gleichgewicht mit dem CO_2 im Gasraume vom Partialdrucke 1 Atmosphäre. Die Grösse c, welche dieselbe CO_2-Menge in Molen ausdrückt, können wir als die molare Löslichkeit bezeichnen. Der Zahlenfaktor 22.26 gibt das Molvolumen in Litern des Kohlendioxyds an. Der Zahlenwert von α bzw. c ist von der Temperatur sowie der Menge und Art der im Wasser gelösten Stoffe abhängig. Die von uns benutzten Werte sind aus den Messungen von Chr. Bohr an reinen und $NaCl$-haltigen CO_2-Lösungen umgerechnet. (Siehe Tabelle 22.) Über die Berechnungsweise wird im Abschnitt VIII berichtet.

Ein Teil des gelösten CO_2 reagiert mit Wasser und geht in Ionenzustand über. Die Reaktion kann auf zwei Wegen geschehen:

a) $$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + HCO_3'.$$

b) $$CO_2 + OH' \rightleftarrows HCO_3'.$$

Vorgang a) findet vorwiegend in saurem, Vorgang b) in alkalischem Milieu statt. Beides sind Zeitreaktionen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist eingehend u. a. von Carl Faurholt untersucht worden. Eine Diskussion über die Einwirkung auf die Verhältnisse im Meere ist in der erwähnten Arbeit von Buch gegeben.

HCO_3' dissoziiert weiter:

c) $$HCO_3' \rightleftarrows H^{\cdot} + CO_3''.$$

Die Gleichgewichte folgen dem Massenwirkungsgesetze. Infolge elektrostatischer Anziehungskräfte zwischen den Ionen und auch anderer Einwirkungen sind jedoch die an den Reaktionsvorgängen beteiligten, also die in die Massenwirkungsgleichungen einzusetzenden Konzentrationsbeträge mit den tatsächlich vorhandenen Konzentrationen nur in unendlich verdünnten Lösungen identisch. Erstere Konzentrationsbeträge nennen wir Aktivitäten (bezeichnet a_x, wo x die reagierende Molekül- oder Ionenart angibt). Das Massenwirkungsgesetz gibt dann folgende Gleichungen:

2) $$\frac{a_{H^{\cdot}} \cdot a_{HCO_3'}}{a_{CO_2} \cdot a_{H_2O}} = Ka_1,$$

3) $$\frac{a_{H^{\cdot}} \cdot a_{CO_3''}}{a_{HCO_3'}} = Ka_2.$$

Ka_1 und Ka_2 sind die sogen. thermodynamischen Dissoziationskonstanten oder Aktivitätskonstanten der Kohlensäure. Zu beachten ist, dass die Gleichung 2) auch die Aktivität des Wassers a_{H_2O} enthält. In reinem Wasser wird a_{H_2O} konventionell gleich eins gesetzt. In wässrigen Lösungen nimmt die Aktivität dem Dampfdrucke des Wassers proportional ab und darf in konzentrierten Lösungen nicht vernachlässigt werden. In einem Meerwasser von 35 ‰ Salzgehalt ist der Dampfdruck und damit die Aktivität des Wassers um ca. 2 % im Verhältnis zu reinem Wasser herabgesetzt. Die Grösse a_{CO_2} in Gl. 2) ist unabhängig davon, wie gross derjenige Teil der freien Kohlensäure ist, der hydra-

tisiert als H_2CO_3 vorhanden ist. Dieser macht ausserdem nur einen sehr geringen Anteil (ca. $^1/_{1000}$) aus. Im folgenden wird mit c_{CO_2} stets die Summe beider Anteile gemeint.

Die Gleichungen 2) und 3) gelten für alle Konzentrationen und unabhängig von der Anwesenheit anderer gelöster Stoffe. Die Konstanten variieren nur mit der Temperatur. Da die analytischen Daten öfters nicht direkt die Aktivitäten sondern die totalen Konzentrationen einer Molekül- bzw. Ionenart (bezeichnet c_x) liefern, müssen wir auch letztere einführen können und benutzen zu dem Zweck den Begriff Aktivitätskoeffizient, welcher das Verhältnis zwischen Aktivitäten und Totalkonzentrationen angibt:

$$f_x = \frac{a_x}{c_x}.$$

Dann bekommen obige Gleichungen folgendes Aussehen:

4) $$\frac{c_H \cdot f_H \cdot c_{HCO_3'} \cdot f_{HCO_3'}}{c_{CO_2} \cdot f_{CO_2} \cdot a_{H_2O}} = Ka_1$$

5) $$\frac{c_H \cdot f_H \cdot c_{CO_3''} \cdot f_{CO_3''}}{c_{HCO_3'} \cdot f_{HCO_3'}} = Ka_2.$$

Für den praktischen Zweck der Darstellung experimenteller Ergebnisse kann man sich auch aus Kombinationen der Darstellungsweise in Gl. 2) u. 3) bzw. 4) u. 5) bedienen. Es hängt die Kombinationsweise davon ab, welche Grössen der experimentellen Bestimmung zugängig sind, die Aktivitäten oder die Konzentrationen.

In vorliegender Arbeit wurden in Wasserproben verschiedenen Salzgehaltes folgende Grössen bestimmt: 1) Wasserstoffionen, 2) Kohlensäurepartialdruck, 3) Titrationsalkalinität und in einigen Fällen auch 4) der totale Kohlensäuregehalt. Die elektrometrische Bestimmung von 1) liefert $a_{H\cdot}$, 2) liefert a_{CO_2} oder auch c_{CO_2}, 3) und 4) $c_{HCO_3'}$ bzw. $c_{CO_3''}$. Demnach werden wir uns für die Darstellung unserer Resultate zweckmässig folgender Form bedienen:

6) $$\frac{a_{H\cdot} \cdot c_{HCO_3'} \cdot f_{HCO_3'}}{a_{CO_2} \cdot a_{H_2O}} = Ka_1$$ [1])

7) $$\frac{a_{H\cdot} \cdot c_{CO_3''} \cdot f_{CO_3''}}{c_{HCO_3'} \cdot f_{HCO_3'}} = Ka_2.$$

Wir führen die Aktivitätskoeffizienten auf die rechte Seite über

8) $$\frac{a_{H\cdot} \cdot c_{HCO_3'}}{a_{CO_2} \cdot a_{H_2O}} = \frac{Ka_1}{f_{HCO_3'}} = Ka_1'$$

9) $$\frac{a_{H\cdot} \cdot c_{CO_3''}}{c_{HCO_3'}} = \frac{Ka_2 \cdot f_{HCO_3'}}{f_{CO_3''}} = Ka_2'.$$

[1]) Anstatt a_{CO_2} im Nenner können wir auch $c_{CO_2} f_{CO_2}$ einsetzen. Die Gründe, warum wir für unsere Darstellung meist a_{CO_2} benutzen, werden weiter unten diskutiert.

Die Feststellung der hiermit eingeführten Konstanten Ka_1' und Ka_2', die sog. »scheinbaren« Dissoziationskonstanten der Kohlensäure, welche in unten zu beschreibender Weise durch Bestimmung der in den Gleichungen links gegebenen Grössen geschieht, können wir als unsere erste Arbeitsaufgabe bezeichnen.

Wir können auch für die zweite Dissoziationsstufe eine der Gl. 8) ähnliche Form geben. Gl. 3) und 5) geben nämlich:

9 a) $$\frac{a_{H^\cdot} \cdot c_{CO_3''} f_{CO_3''}}{a_{HCO_3'}} = Ka_2,$$

woraus sich

9 b) $$\frac{a_{H^\cdot} \cdot c_{CO_3''}}{a_{HCO_3'}} = \frac{Ka_2}{f_{CO_3''}}$$

ergibt.

Die Grösse $\frac{Ka_2}{f_{CO_3''}}$ wollen wir im folgenden Ka_2'' nennen.

Für manche praktische Zwecke, z. B. für die Berechnung der Totalkohlensäure aus analytischen Daten, ist es bequem die durch die Gleichung

10) $$\frac{a_{H^\cdot} \cdot c_{HCO_3'}}{c_{CO_2}} = K_{c_1}$$

definierte Konstante anzuwenden. Diese Konstante K_{c_1} wird von Bjerrum und Unmack »unvollständige Dissociationskonstante« genannt. Um sie klar von der thermodynamischen Konstante Ka_1 und der »scheinbaren« Konstante Ka_1' zu unterscheiden, wollen wir sie hier kurzweg »Konzentrationskonstante« nennen. Die Beziehung zwischen K_{c_1} und Ka_1, bzw. Ka_1', geht aus den Gl. 4), 6) und 8) hervor:

10 a) $$\frac{a_{H^\cdot} \cdot c_{HCO_3'}}{c_{CO_2}} = K_{c_1} = \frac{Ka_1}{f_{HCO_3'}} \cdot f_{CO_2} \cdot a_{H_2O} = Ka_1' \cdot f_{CO_2} \cdot a_{H_2O}.$$

Da die Wasserstoffzahl bei der elektrometrischen Bestimmung in der Form ihres Logarithmus erhalten wird, und die logarithmische Darstellung überhaupt grosse Vorteile bietet, werden unsere Versuchsergebnisse grösstenteils in dieser Form wiedergegeben. In gleicher Weise wie die Wasserstoffionenzahl durch ihren negativen Logarithmus pH dargestellt wird, wenden wir dieselbe Bezeichnungsweise für Ka und f an.

$$- \operatorname{Log} f_x = pf_x$$
$$- \operatorname{Log} Ka = pKa.$$

Dann bekommen die Gleichungen 8), 9) und 9 b) folgendes Aussehen:

11) $$paH - \operatorname{Log} \frac{c_{HCO_3'}}{a_{CO_2} \cdot a_{H_2O}} = pKa_1 - pf_{HCO_3'} = pKa_1'$$

12) $$paH - \operatorname{Log} \frac{c_{CO_3''}}{c_{HCO_3'}} = pKa_2 + pf_{HCO_3'} - pf_{CO_3''} = pKa_2'$$

12 a) $$paH - \mathrm{Log}\frac{c_{CO_3''}}{a_{HCO_3'}} = pKa_2 - pf_{CO_3''} = pKa_2''.$$

Ka_1' und Ka_2', bzw. K_{c_1}, sind nicht Konstanten im selben Sinne wie Ka_1 und Ka_2. Sie sind von den Faktoren Temperatur, Elektrolytgehalt (sowohl Art wie Konzentration) sowie dem Druck, unter welchem das Wasser sich befindet, also von der Meerestiefe, abhängig; wir haben also die Einwirkung aller dieser Faktoren gesondert für sich zu untersuchen. Die Einwirkung der Art der vorhandenen Elektrolyte fällt in unserem Falle fort, weil die relative Zusammensetzung des Seesalzes als praktisch unveränderlich betrachtet werden kann.

Es sei nun erörtert, in welcher Weise wir durch die analytischen Bestimmungen obengenannter Art zu den Grössen Ka_1' und Ka_2' gelangen und des weiteren, welche andere Grössen sich durch die Feststellung derselben ergeben.

Wir haben zunächst **die Aktivität des Wassers** festzustellen. Dieselbe ist definitionsgemäss dem Dampfdruck des Wassers proportional. Wir setzen die Aktivität des reinen Wassers = eins und erhalten

13) $$a_{H_2O} = \frac{p}{p_0}$$

wo p_0 den Dampfdruck des reinen Wassers und p den des elektrolythaltigen bedeuten. Der Dampfdruck des Meerwassers ist bekannt und naturgemäss vom Salzgehalte abhängig. Diese Relation lässt sich nach R. Witting durch folgende Gleichung darstellen:

13 a) $$\frac{p_0 - p}{p_0} = 0.000537 \times S\,{}^0/_{00} \leqq 0.000969 \times Cl\,{}^0/_{00}$$

13 b) oder $$a_{H_2O} = \frac{p}{p_0} = 1 - 0.000969 \times Cl\,{}^0/_{00}.$$

In der Tabelle 1 sind die Aktivitäten des Wassers für verschiedene *Cl*-Gehalte, sowie deren Logarithmen gegeben.

Tabelle 1. Aktivität a_{H_2O} des Wassers bei verschiedenen *Cl*-Gehalten.

$Cl\,{}^0/_{00}$	$a_{H_2O} = \frac{p}{p_0}$	$\mathrm{Log}\frac{p}{p_0}$
2	0.998	— 0.001
4	.996	.002
6	.994	.003
8	.992	.003
10	.990	.004
12	.988	.005
14	.986	.006
16	.984	.007
18	.983	.007
20	.981	.008
22	.979	.009

Sodann haben wir die **Aktivität des freien Kohlendioxyds** im Wasser a_{CO_2} aus dem CO_2-Partialdrucke zu berechnen, und da für manche Fälle auch die Kenntnis der tatsächlichen Konzentration c_{CO_2} wichtig ist, sei die Relation zwischen diesen beiden Grössen erörtert.

Definitionsgemäss sind die Aktivitäten flüchtiger gelöster Stoffe ihren Partialdrucken proportional. Für unendlich verdünnte Lösungen, zu denen wir auch die von CO_2 in reinem Wasser rechnen dürfen, und in welchen $a_{CO_2} = c_{CO_2}$ ist, erhalten wir demnach aus Gl. 1 a)

14) $$a_{CO_2} = p_{CO_2} \cdot c_0,$$

wo c_0 die S. 10 näher definierte molare Löslichkeit des CO_2 in reinem Wasser bedeutet. Da a_{CO_2} stets dem Partialdrucke proportional ist, bleibt obige Relation offenbar in jeder auch elektrolythaltigen Lösung bestehen, wenn wir mit p_{CO_2} den jeweilig beobachteten Partialdruck und mit a_{CO_2} die CO_2-Aktivität in derselben Lösung bezeichnen. Um die CO_2-Aktivität zu erhalten, haben wir also unabhängig von eventuellen anderen anwesenden gelösten Stoffen den CO_2-Druck mit der für reines Wasser und dieselbe Temperatur geltenden molaren Löslichkeit c_0 zu multiplizieren.

Die **analytische Konzentration des freien Kohlendioxyds** c_{CO_2} ist durch Gl. 1a) in folgender Form gegeben:

15) $$c_{CO_2} = p_{CO_2} \cdot c_S,$$

wo c_S die molare Löslichkeit in der Untersuchungslösung selbst bedeutet, welche gelöste Stoffe von der Gesamtkonzentration $S\,{}^0/_{00}$ enthält.

Durch Division von 14) durch 15) erhalten wir den **Aktivitätskoeffizienten** von CO_2:

16) $$f_{CO_2} = \frac{a_{CO_2}}{c_{CO_2}} = \frac{c_0}{c_S}.$$

Die Konzentrationen des Bikarbonations $c_{HCO_3'}$ und des **Karbonations** $c_{CO_3''}$ erhalten wir aus der Titrationsalkalinität und der Totalkohlensäure $c_{\Sigma CO_2}$ nach der Darstellungsweise von Buch[1])

17) $$c_{\Sigma CO_2} - c_{CO_2} = \text{gebundene Kohlens.} = c_{HCO_3'} + c_{CO_3''}$$

18) $$\text{Titrations-Alkalinität} = 2\ c_{CO_3''} + c_{HCO_3'}$$

19) $$c_{CO_3''} = \text{Titrations-Alkalinität} - \text{gebund. Kohlensäure.}$$

Durch Auflösung von Gl. 9) in Bezug auf $c_{CO_3''}$:

20) $$c_{CO_3''} = \frac{Ka_2' \cdot c_{HCO_3'}}{a_{H\cdot}}$$

und Einsetzen dieses Wertes in Gl. 18) erhalten wir

[1]) Buch (14), Seite 57.

21) $$c_{HCO_3'} = \frac{\text{Titrations-Alkalinität}}{1 + \frac{2\,Ka_2'}{a_{H\cdot}}}.$$

In saurem Milieu ($a_{H\cdot} > 10^{-7}$) ist der Nenner in Gl. 21) praktisch gleich eins, $c_{HCO_3'}$, also mit der Titrations-Alkalinität identisch. In alkalischem Milieu des Meerwassers ist mit der Grösse $(1 + 2\,Ka_2'\,a_{H\cdot})$ stets zu rechnen. Die Korrektur nimmt mit abnehmendem $a_{H\cdot}$ zu. Über die einfachste Berechnung dieser Grösse wird im Abschnitt VIII, 3) berichtet.

In stark saurem Milieu $a_{H\cdot} > 10^{-6}$, wie es in der Mehrzahl unserer hier ausgeführten Versuche herrschte, ist der Überschuss der freien Kohlensäure über die Alkalinität so gross, dass Bikarbonationen ausser vom Salze auch von diesem CO_2-Überschusse geliefert werden. In diesen Fällen haben wir, da für jedes aus CO_2 gebildete HCO_3'-Ion auch ein $H^{\cdot}$-Ion gebildet wird

21 a) $$c_{HCO_3'} = a_{H\cdot} + \text{Titr.-Alk.}^{1})$$

gesetzt.

Das Ergebnis obiger Darlegungen ist also, dass durch die Bestimmungen von $a_{H\cdot}$, p_{CO_2} und Titr.Alkalinität sämtliche Faktoren in den Gleichungen 8) und 9) links und damit auch Ka_1' und Ka_2' bestimmbar sind. Ausserdem können wir aber, da auch die thermodynamischen Konstanten Ka_1 und Ka_2 bekannt sind, die Aktivitätskoeffizienten $f_{HCO_3'}$ und $f_{CO_3''}$ berechnen. Da Ka_1' und Ka_2'' mit dem Salzgehalte variieren, besagen die Gleichungen 8) und 9 b) einfach, dass diese Grössen den bzgl. Aktivitätskoeffizienten umgekehrt proportional sind. Die thermodynamischen Konstanten sind die Proportionalitätsfaktoren. In diesem Sinne sind also die Bestimmungen von Ka_1' und Ka_2'' *de facto* Bestimmungen vom Aktivitätskoeffizienten. Gl. 8) liefert

22) $$f_{HCO_3'} = \frac{Ka_1}{Ka_1'}.$$

Gl. 9) und 9 b)

23) $$f_{CO_3''} = \frac{Ka_2}{Ka_2'} \cdot f_{HCO_3'} = \frac{Ka_2 \cdot Ka_1}{Ka_2' \cdot Ka_1'} = \frac{Ka_2}{Ka_2''}$$

oder

22 a) $$pf_{HCO_3'} = pKa_1 - pKa_1'$$

23 a) $$pf_{CO_3''} = pKa_2 - pKa_2''.$$

Ausser der Änderung von $f_{HCO_3'}$ und $f_{CO_3''}$ mit dem Gehalte an gelösten Stoffen ist noch eine, wenn auch geringfügige Beeinflussung durch die Temperatur zu erwarten. Nach den theoretischen Darlegungen von Lewis und Randall kann letztere vernachlässigt werden in Lösungen, welche so verdünnt sind, dass die Verdünnungswärme verschwindend klein ist. *A priori* würde man erwarten, dass dies für den Konzentrations- und Temperaturbereich des Meerwassers zutreffend wäre. Jedoch deuten unsere Resultate

[1]) Richtiger wäre $c_{HCO_3'} = c_{H\cdot} + \text{Titr.-Alk.}$ $c_{H\cdot}$ kann jedoch nicht direkt ermittelt werden und die Differenz $c_{H\cdot} - a_{H\cdot}$ ist hier bedeutungslos.

darauf hin, dass $f_{HCO_3'}$ einen, wenn auch geringen Temperaturkoeffizienten besitzt. Walker, Johnston und Bray kommen zu ähnlichem Ergebnis betreffend das aus ihren Versuchsbedingungen sich ergebende Verhältnis $f_{CO_3''}/f_{HCO_3'}$[2].

In Abschnitt IV u. VI sind mit Hilfe unserer Versuchsergebnisse und der aus der Literatur zugängigen Daten über Ka_1 und Ka_2 Berechnungen von $f_{HCO_3'}$ und $f_{CO_3''}$ angeführt. (Siehe auch Tabellen 6, 11 und 15.)

2) Der Einfluss von hohen Drucken.

Nach den Untersuchungen hauptsächlich von Tammann und Mitarbeitern besteht ein Einfluss des Druckes auf die elektrolytische Dissoziation schwacher Säuren: Bei Druckerhöhung werden die Dissoziationskonstanten grösser. Für die erste Dissoziation der Kohlensäure besteht nach den experimentellen Untersuchungen von E. Brander eine abnorm hohe Beeinflussung, welche hauptsächlich darauf zurückzuführen ist, dass bei der Säurebildung Moleküle des Lösungsmittels beteiligt sind. Das Verschwinden von Lösungsmittelmolekülen ist mit Volumenkontraktion verbunden, weshalb Druckerhöhung den Säurebildungsvorgang begünstigt, d. h. dass Wasser wird saurer.

Eine nähere Erörterung der Frage in Bezug auf die Anwendung auf das Kohlensäuregleichgewicht in den Meerestiefen ist von K. Buch und Stina Gripenberg[1]) gegeben, deren wichtigste Resultate, soweit sie für die vorliegende Untersuchung notwendig sind, im Abschnitt VII wiedergegeben werden. Abschnitt VIII 5) enthält Angaben, wie die Kohlensäurekonstituenten in gegebenen Tiefen mit Hilfe der üblichen analytischen Daten erhalten werden.

III. Die Methoden.

Unsere Untersuchung umfasste, wie schon erwähnt, die analytische Bestimmung folgender Grössen, A) zur Feststellung von Ka_1': 1) Wasserstoffionenzahl, 2) CO_2-Tension, 3) Titrationsalkalinität B) zur Feststellung von Ka_2': 1) Wasserstoffionenzahl, 2) Titrationsalkalinität, 3) Totalkohlensäure. Es werden im folgenden zunächst die verschiedenen Bestimmungsarten sowie deren Berechnungsweisen näher beschrieben. Sodann folgt 1) nähere Beschreibung der Vorbehandlung der Wasserproben zur Bestimmung von Ka_1' nebst Ausführung der Messungen bei 20°, 2) Messungen bei verschiedenen Temperaturen und zuletzt, 3) Bestimmungen von Ka_2'.

1) Die Bestimmung der Wasserstoffionenzahl.

Wie aus der von Buch gegebenen vorbereitenden Arbeit[2]) ersichtlich, liegt das optimale pH-Gebiet zur Bestimmung von K_1' zwischen etwa $pH = 5$ bis 7, ein Gebiet, wo die Bestimmung nach der Chinhydronmethode von Biilmann besonders geeignet ist. Es wurde deshalb die in diesem Gebiet liegende überwiegende Mehrzahl der pH-Bestimmungen nach dieser Methode ausgeführt. Bei der oberen Grenze, schon unter $pH = 7$ anfangend, werden die Chinhydronmessungen unsicher. Für alkalischeres Wasser wurde

[1]) Buch und Gripenberg (16).

[2]) Buch (14), Siehe z. B. Fig. 4 S. 71.

deshalb mit Indikatoren unter Anwendung eines Spektrophotometers gemessen. Bei den Bestimmungen von Ka_2' wurden gelegentlich auch einige Bestimmungen mit der Wasserstoffgaselektrode ausgeführt, deren Anwendung sonst, obgleich sie die Standardmethode für alle übrigen Verfahren ist, für Karbonat-Kohlensäurelösungen zufolge der Flüchtigkeit der Kohlensäure Schwierigkeiten bereitet.

A. Die Chinhydronmethode.

a. Apparatur.

Als Messgeräte wurde ein Potentiometer nach Raps (Siemens & Halske mit 20.000 Ω Widerstand, 0.01 Millivolt angebend) und ein Spiegelgalvanometer mit Lichtstreifenablesung von derselben Firma (innerer Widerstand 1.000 Ω, Ausschlag 1 mm bei etwa 10^{-9} Amp.) benutzt. Das angewandte Normalelement war ein »Internationales Weston Element« von älterem Typus, dessen Voltzahl nach einem Vergleich mit einem neuen Element des physikalisch-chemischen Instituts der Universität Helsingfors 1.01778 betrug. Die Temperatur des Arbeitsraumes variierte zwischen 17° und 19°.

Als Normalelektrode wurde eine Quecksilberkalomelelektrode mit 0.1 *n KCl* verwendet. Dieselbe wurde nach der Vorschrift von Gjaldbaek hergestellt. Als Elektrodengefäss wurde das Modell von Lewis, Brighton und Sebastian angewandt.

Als Untersuchungselektrode wurde anfangs eine Anordnung ähnlich der von Güntelberg und Schiödt zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in CO_2-Lösungen gebrauchten benutzt. Späterhin erwies sich eine einfachere und für unsere Zwecke handlichere Anordnung als ebenso zuverlässig, deren Form aus Fig. 2 *D* (Seite 24) hervorgeht. Die Elektrode war aus blankem Platin und vergoldet. Vergleichsmessungen, ausgeführt mit vergoldeten und unvergoldeten Elektroden, fielen unzweifelhaft zu Gunsten der ersteren aus. Der Verschluss des Elektrodengefässes war, wie in der Figur, anfangs ein Glasschliff. Es zeigte sich jedoch, dass ein einfacher Gummistopfen um nichts schlechter und insofern handlicher war, als man seine Elastizität benutzen konnte, um die Berührungsfläche zwischen der Verbindungsflüssigkeit 3.5 *n KCl* und dem Untersuchungswasser einige Millimeter innerhalb des Verbindungsansatzrörchens *E* herzustellen, indem man nämlich während des Einsenkens des Rohrendes in die *KCl*-Flüssigkeit auf den Stopfen drückte, worauf sich nach Aufhebung des Druckes das *KCl* ein wenig in das Rohr hineinzog. Das Verbindungsrohr *E* wurde möglichst kurz gewählt. Der Durchmesser betrug etwa 3 mm. Eine zufällig gemachte Erfahrung erwies die grössere Zuverlässigkeit dieser Anordnung gegenüber der von uns zuerst gebrauchten, bei der sich in dem doppelt gebogenen Glasrohr ein Hahn befand. Denn, obgleich wir während der Messungen nach den Anweisungen von Bjerrum und Unmack[1]) den Glashahn stets offen hielten, wobei, wie aus der Fig. ersichtlich, keinerlei Strömungen und Flüssigkeitsmischungen (ausser durch Diffusion) stattfinden konnten, so schwankten unsere Messungen doch beträchtlich, um 0.02 bis 0.03 *pK*-Einheiten, gelegentlich auch mehr, während die übrigen analytischen Bestimmungen, aus welchen diese Grösse zusammengesetzt ist, dieselbe um weniger als 0.01 Einheiten beeinflussten. Die Totallänge des Verbindungsstückes betrug etwa 15 cm. Nach Ein-

[1]) Bjerrum und Unmack (8), S. 22.

führung des kurzen Ansatzes ohne Hahn schwankten die Messresultate nur innerhalb der dritten Dezimalstelle.

Das für die Messungen nötige Chinhydron war nach der älteren Methode von A. Valeur hergestellt, welches Präparat nach Kolthoff besonders zur Messung pufferarmer Lösungen geeignet ist. Ein anderes nach Biilmann und Lund hergestelltes Präparat gab indessen in keiner Weise abweichende Resultate.

Die Messungen fanden in einem vermittels einer eingetauchten Glühbirne geheizten Thermostaten statt, dessen Temperatur mit einem Toluol-Thermoregulator mit elektrischem Kontakt und elektromagnetischer Relaisanordnung auf $^1/_{20}°$ konstant erhalten wurde. Da die Temperatur des Arbeitsraumes fast dieselbe wie die des Thermostaten war, war auch für eine schwache und konstante Kühlwasserdurchleitung gesorgt.

b. Ausführung der Messungen.

Die Messungen wurden folgendermassen ausgeführt. Es wurde das leere Elektrodengefäss zuerst mit einer reichlichen Portion, etwa zwei Messerspitzen, Chinhydron versetzt. Um allzu grosse Chinhydronverluste bei der später folgenden Durchspülung mit Wasser zu verhüten, wurde nach Angabe von Güntelberg und Schiödt in den Boden des Gefässes um die Elektrode herum ein Wattebausch hineingebracht. Jedoch war dieses nicht unbedingt notwendig. Nach Füllung wurde der eingefettete Stopfen verschlossen und das Ansatzrohr *F* mit der die Untersuchungsflüssigkeit enthaltenden Flasche *A* vermittels eines Gummischlauches verbunden, der möglichst kurz sein, aber doch das freie Bewegen der Elektrode ermöglichen sollte. Sodann wurde Hahn *G* geöffnet und durch Herabdrücken des oberen Teiles der Flasche *A* Wasser in das Elektrodengefäss getrieben, wobei letzteres so gehalten und nötigenfalls umgekehrt wurde, dass es sich vollständig und luftblasenfrei füllte. Darauf wurden zwei bis drei Gefässvolumina Wasser durchgelassen, um sicher zu sein, dass das schliessliche Wasser nicht mit der ursprünglichen Luft im Elektrodengefässe in Berührung gewesen war. Hiernach wurde ein paar Mal umgeschwenkt und der Verbindungsansatz *E* in die *KCl*-Lösung getaucht und nach 1 bis 2 Minuten abgelesen. Nach Ablesung wurde eine zweite Portion Wasser durchgeleitet und die Ablesung wiederholt. Bei Wasser von höherem Salzgehalt wich die zweite Ablesung nicht wesentlich von der ersten ab. Bei Wasser mit niedrigem Salzgehalt, etwa 5 ‰ und darunter, machten wir dieselbe Erfahrung wie Güntelberg und Schiödt, dass die ersten Ablesungen stark schwankten und erst nach der dritten und vierten Durchspülung Einstellungskonstanz erreicht wurde. Die Einstellungsgenauigkeit war ca. 0.1 bis 0.2 Millivolt.

c. Berechnung von pH.

Die Berechnung der Wasserstoffzahl gründet sich auf die elektromotorischen Kräfte folgender Ketten

Kette I Pt Chinh. $\left| a_H. \right| Pt\,H_2$ 1 Atm.

Kette II $Hg \left| Hg_2Cl_2\,KCl\ 0.1\,n \right| KCl\ 3.5\,n \left| a_H.\ 1\,n \right| Pt\,H_2$ 1 Atm.

und der von uns gemessenen Kette

$$Hg \,|\, Hg_2Cl_2KCl\ 0.1\,n \,|\, KCl\ 3.5\,n \,|\, a_{H\cdot x} \,|\, Pt \text{ Chinh.}$$

Die *E. M. K.* der Kette I ($= \pi_1$) ist von Linderström-Lang für unendlich verdünnte Lösungen bei 18° $= 0.70475 \pm 0.00005$ Volt gefunden worden. E. Biilmann und A. Langseth-Jensen geben für 0.01 *n HCl* $\pi_1 = 0.70479 \pm 0.00002$ Volt an.

Da unsere Messungen bei 20° ausgeführt sind, müssen wir zwischen 18° und der nächsten höheren Temperatur, bei welcher die Kette standardisiert ist, nämlich 25° interpolieren.

π_1 für 25° ist nach Biilmann, gemessen in 0.1 *n HCl*, in 0.1 und 0.2 *n* H_2SO_4 sowie in Acetat- und Phosphatpufferlösungen $= 0.6990$. Nun ist aber in elektrolythaltigen Lösungen zufolge der verschiedenen Löslichkeit des Chinons und Hydrochinons die *E. M. K.* etwas mit der Art und der Konzentration der vorhandenen Elektrolyte veränderlich. Sowohl Linderström-Lang wie Biilmann geben Korrekturen an, nach welchen das aus einer gemessenen Voltzahl berechnete *pH* korrigiert werden kann. Dann muss aber der für die Kette I gültige Ausgangswert für die Konzentration Null, wie es Linderström-Lang bei 18° getan hat, extrapoliert werden. Offenbar ist an dem für 25° angegebenen Wert dieselbe extrapolierte Korrektur anzubringen, und wir haben dem Verfahren von Linderström-Lang folgend demnach als Nullwert für 25° $\pi_1 = 0.6993$ angenommen. Die Interpolation für 20° ergab dann

$$\pi_1 = 0.7032 \text{ Volt} \qquad (t = 20°).$$

Für die Kette II ist von S. P. L. Sörensen und Linderström-Lang als konventioneller Wert

$$\pi_2 = 0.3379 \text{ Volt} \qquad (t = 20°)$$

vorgeschlagen worden.

Aus π_1 und π_2 sowie der von uns experimentell erhaltenen Voltzahl der Kette III ($= \pi_x$) berechnet sich nun *pH* nach der Gleichung

$$pH = \frac{\pi_1 - \pi_2 - \pi_x}{0.05810} = \frac{0.3653 - \pi_x}{0.05810} \qquad (t = 20°)$$

Diese Gleichung gilt jedoch wiederum nur für unendlich verdünnte Lösungen. Für Meerwasser haben wir mit der erwähnten ungleichen Beeinflussung der Löslichkeit des Chinons und Hydrochinons von Seiten der Seesalze zu rechnen. Diese ist von Buch (12) untersucht worden, der ungefähr gleiche Beeinflussung fand wie Linderström-Lang in *NaCl*-Lösungen gleicher Konzentration. Die Korrektur beträgt $0.0008 \times S\,‰$ bzw. $0.00144 \times Cl\,‰$, wonach wir also Sörensens konventionelles

24) $$pH = \frac{0.3653 - \pi_x}{0.05810} - 0.00144 \times Cl\,‰$$

für die Temperatur 20° erhalten.

Indessen gibt diese Grösse nicht die definitionsgemässe Wasserstoffionenaktivität wieder, deren genaue Bestimmbarkeit noch nicht gelungen ist. In diesem Problem dem Ziele am nächsten sind wohl Bjerrum und Unmack bei ihren elektrometrischen Bestimmungen mit Wasserstoffelektroden in Mischungen von Säuren und Basen mit Salzen gekommen; doch dürfen ihre Gleichungen nach deren eigenen Angaben nur mit Vorsicht für andere Versuchsbedingungen als die von ihnen gewählten, nämlich *HCl*, *KCl* und *NaCl* Lösungen von hoher Verdünnung (Ionenstärke < 0.03) angewandt werden. In der Meinung aber, dass Bjerrum und Unmacks Resultate trotz dieses Vorbehalts — Bjerrum und Unmack benutzten sie selber zur Berechnung von a_H in Phosphat- und Glycinlösungen — höchstwahrscheinlich doch richtigere a_H-Werte liefern, als die mit S. P. L. Sörensens und Linderström-Langs konventioneller Konstante zu erhaltenden, erhob sich die Frage, ob für die Berechnung unserer Resultate nicht richtiger die Konstanten von Bjerrum und Unmack als die konventionellen von Sörensen anzuwenden wären. Für die Entscheidung massgebend war der Zweck unserer Untersuchung. Einerseits wünschten wir das Gleichgewichtssystem der Kohlensäure im Meere in theoretisch möglichst richtiger Darstellung klarzulegen. Andererseits soll die Kenntnis des Systems es ermöglichen, aus wenigen analytischen Daten die übrigen Faktoren der Kohlensäure, vor allem den Kohlensäuredruck und die Totalkohlensäure, zu berechnen.

Dieses geschieht, wie schon einleitungsweise hervorgehoben wurde, durch Bestimmung der Titrationsalkalinität und der Wasserstoffzahl. Mit welchen Konstanten letztere berechnet ist, ist hierbei prinzipiell gleichgültig, wenn nur bei der umgekehrten Rechnung dieselben Konstanten benutzt werden. Man könnte im Gleichgewichtssystem Alkalinität — Totalkohlensäure — Kohlensäuredruck — Wasserstoffzahl letztgenannte Grösse auch ohne Konstante direkt durch die Voltzahl ausdrücken, wenn nur bei der Untersuchung eines Wassers *in situ* die Kolorimetrierung mit Indikatoren auf Standardpufferserien bezogen wird, welche auf entsprechende Voltzahlen statt auf pH-Zahlen geeicht sind. Indessen sind die meisten Pufferserien auf Sörensen-pH geeicht, und der Begriff pH ist so Allgemeingut geworden, dass Einführung von Konstanten, die sich nicht auf diesen Begriff beziehen, Konfusion hervorrufen würde. Wir haben uns demnach entschlossen, unsere Werte von Ka_1' und Ka_2', soweit sie dem Zweck der Berechnung von p_{CO_2} und Totalkohlensäure dienen sollen, mit Sörensen-pH zu berechnen, welche somit auch den demselben Zweck dienenden Tabellen 20 Seite 58/59 zugrunde liegen. Es kann dann, wenn eine genügend sichergestellte Methode zur Berechnung vom »wahren« a_H vorliegt, mit Leichtigkeit eine Umrechnung vorgenommen werden.

Um Verwechslungen vorzubeugen, werden wir im Folgenden, wie nunmehr üblich, die von C. Faurholt vorgeschlagene Bezeichnungsweise einführen, indem wir die nach Sörensen berechnete Wasserstoffzahl mit pH und die nach Bjerrum und Unmack berechnete mit paH bezeichnen. Entsprechend werden die aus den betreffenden Wasserstoffzahlen berechneten Exponenten der Aktivitätskonstanten mit pK bzw. pKa bezeichnet.

Anders stellt sich die Frage für die rein theoretische Behandlung unseres Systemes, besonders, wenn wir es mit den theoretischen Resultaten anderer Forscher vergleichen wollen. Es ergab sich dann, dass eine durchaus bessere Vergleichbarkeit mit den Bjerrum-

Unmack'schen Konstanten erhalten wurde. Letztere haben wir demnach für die theoretische Deutung unserer Resultate angewandt, sowie überhaupt überall, wo es sich um die Berechnung der Aktivitäten der verschiedenen Molekül- und Ionen-Arten handelte. Näheres hierüber folgt bei der Besprechung der erhaltenen Resultate Abschnitt IV—VI.

d. Kontrolle der H'-Messungen.

Um unsere Messungen stets unter möglichst konstanten Bedingungen zu halten, wurde nach Möglichkeit stets mit derselben Normalelektrode und Untersuchungselektrode gearbeitet. Um die systematischen Fehler zu verringern, wurde zugleich mit jeder Messung eines Meerwassers eine Messung eines Phosphatpuffergemisches ausgeführt. Es zeigte sich dann, dass die Normalelektrode sich während der Zeitdauer der Untersuchungen von drei Monaten um 1 bis 1.2 Millivolt änderte. Zur Kontrolle dafür, dass die Abweichungen in der Normalelektrode und nicht anderswo lagen, wurde Phosphatpuffer und dieselbe Normalelektrode auch mit der Wasserstoffelektrode gemessen, welche innerhalb 0.2 Millivolt dieselbe Abweichung ergab. Die Reinheit der Puffersubstanzen wurde durch Messung an verschiedenen zu verschiedenen Zeiten von Kahlbaum bezogenen Präparaten kontrolliert, von welchen u. a. eines 2 Jahre früher mit der Wasserstoffelektrode gemessen genau den Wert von Sörensen[1]) ergeben hatte (5.0 sek. Phosph. $pH = 6.813$). Sämtliche Präparate ergaben identische Resultate. Bei der Berechnung von pH wurde also stets mit dem Betrage korrigiert, der an dem gleichzeitig gemessenen Phosphatpuffer anzubringen war, um dessen (von Sörensen bestimmten) pH-Wert zu liefern. Dieselben pH-Werte liegen ja auch den in der Meeresforschung gebräuchlichen Pufferserien zugrunde. In den unten angeführten Messungsserien sind diese Korrekturen an den abgelesenen Voltzahlen angebracht.

B. Spektrophotometrische Wasserstoffionen Messungen.

In unserer ersten Versuchsreihe, welche sich, um die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes zu prüfen, auf ein möglichst weites pH-Gebiet erstreckte, wurden die pH in alkalischeren Wasserproben mit Indikatoren spektrophotometrisch gemessen, unter Anwendung einer von Buch (11, 13) früher verwendeten Arbeitsweise. Das angewandte Instrument war ein König-Martens Spektrophotometer, geliefert von Schmidt und Haensch, Berlin. Bei den Messungen wurden je nach dem pH-Gebiet verschiedene Farbenindikatoren angewandt. Die Untersuchung geschah mit einer für den betreffenden Indikator geeigneten Wellenlänge. Folgende Indikatoren wurden gebraucht: Phenolrot und Kresolrot, welche in Form ihrer Na-Salze nach den in Clarks[2]) Lehrbuch gegebenen Vorschriften bereitet wurden, α-Naphtolphtalein, nach Sörensen und Palitzsch bereitet und Phenolphthalein (alkoholische Lösung 0.2 gr/L). Im folgenden sind die für die verschiedenen Indikatoren angewandten Wellenlängen in $\mu\mu$, die Indikatorkonzentrationen in den Untersuchungslösungen sowie die in den Tabellen der Versuchsergebnisse angewandte verkürzte Bezeichnung zusammengestellt.

[1]) (40), S. 175.
[2]) (16), S. 94.

Indikator	Abgekürzte Bezeichnung	Gebrauchte Wellenlänge $\mu\mu$	Indikatormenge i.d. Untersuchungs-Lösung gr/L
Phenolrot	Ph.r	551	0.008
Kresolrot	Kr.r	570	0.008
α-Naphtolphthalein	Npht.	660	0.008
Phenolphthalein	Ph.pht	551	0.04

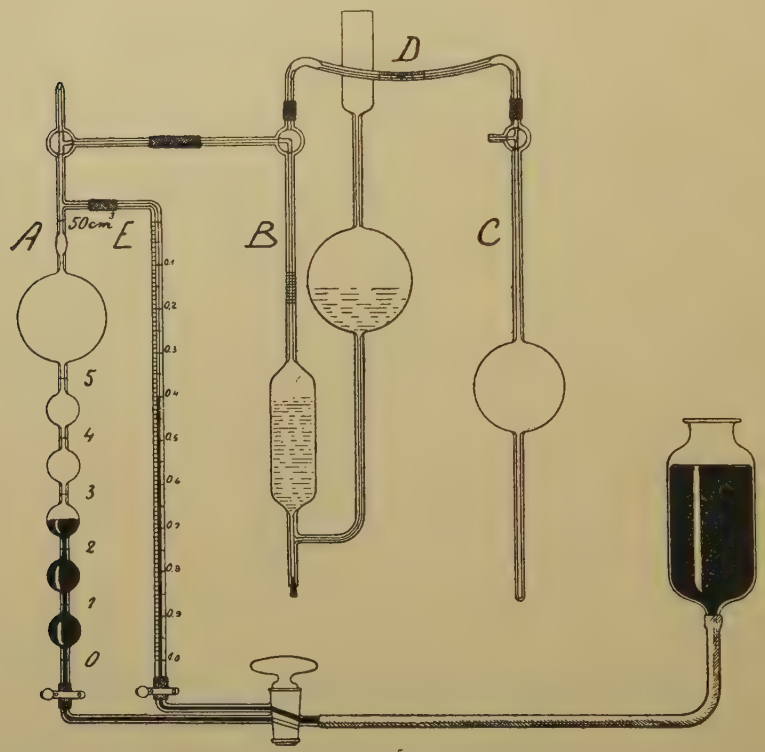


Fig. 1. Apparat zur Bestimmung von Kohlensäurepartialdrucken zwischen 0.0015 und 0.1 Atmosphären (Nach K. Buch (15)).

Die Überführung der Wasserprobe ins Spektrophotometerrohr geschah unter früher beschriebenen Kautelen zur Vermeidung von Eintritt der Luftkohlensäure. Die Ermittlung des *pH* wurde graphisch an einer Borax-Borsäure Pufferkurve (Palitzsch) durchgeführt, welche durch spektrophotometrische Messungen an einer Serie Pufferlösungen unter denselben Bedingungen, wie bei der Messung des Wassers erhalten wurde. Die Salzfehler wurden bei Anwendung von Phenolphthalein und α-Naphtolphthalein nach Sörensen Palitzsch und Buch, bei Anwendung von Phenolrot nach Buch und bei Anwendung von Kresolrot nach Ramage und Miller korrigiert.

2. Bestimmung der CO_2-Tension.

In unserer ersten Versuchsserie variierten die CO_2-Tensionen zwischen etwa 0.001 und 0.5 Atmosphären. Wir konnten bei diesem ausgedehnten Tensionsgebiet nicht mit nur einem Apparat auskommen.

Die niedrigsten Tensionen (kleiner als 0.003 Atm.) wurden mit Aug. Kroghs Apparat zur Bestimmung des atmosphärischen Kohlendioxyds ausgeführt. Für den mittleren Tensionsbereich wurde eine von K. Buch konstruierte Modifikation des Apparates von Krogh benutzt, dessen Konstruktion aus Fig. 1 hervorgeht. Die für die Aufnahme des Untersuchungsgases dienende Pipette bestand aus einer grösseren 45 cm³ und fünf kleineren je 1 cm³ fassenden Kugeln. Ausserdem war eine Mikropipette, 1 cm³ fassend, abgezweigt. Die vollen Kubikzentimeter absorbiertes CO_2 wurden an der Hauptpipette abgelesen, die Zehntel und Hundertstel an der Mikropipette. Der Anwendungsbereich des Apparates ist ca. 0.0015— 0.1 Atmosphären Partialdruck.

Für höhere Tensionen als 0.1 (auch schon bei etwa 0.05 anfangend) konnte der für die Bestimmung der Totalkohlensäure in Meerwasser von Otto Pettersson konstruierte Apparat bequem angewandt werden. Da in allen Versuchsserien ausser der ersten meist mit hohen Tensionen gearbeitet wurde, kam der Apparat von Pettersson am meisten zur Anwendung.

3. Bestimmung der Titrationsalkalinität (Alkalireserve).

Die Titrationsalkalinität wurde nach einem von H. Wattenberg (51) ausgearbeiteten Verfahren bestimmt. Zu jeder Bestimmung wurden 200 cm³ Wasser benutzt. Nach Zusatz einer abgemessenen Menge $n/20$ HCl wurde unter Durchleitung eines CO_2-freien Luftstromes zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde unter weiterem Luftdurchleiten der HCl-Überschuss mit etwa $n/20$ Baryt zurücktitriert. Als Indikator wurde eine Lösung von 3 Teilen Bromkresolgrün (0.1 % Lösung in 20 % Alkohol) und 1 Teil Metylrot (0.2 % Lösung in 60 % Alkohol) benutzt. Zusatz 6 bis 8 Tropfen. Die erhaltene Alkalinität wurde in Milliäquivalenten pro Liter berechnet.

4. Bestimmung der Totalkohlensäure.

In den Versuchsserien, welche die Bestimmung von Ka_2' bezweckten, musste die Totalkohlensäure bestimmt werden. Dies geschah mit Hilfe des von Otto Pettersson konstruierten Apparates in einer Modifikation von S. Stenius[1]). Das Prinzip ist, die Kohlensäure unter erniedrigtem Druck durch Zusatz von Säure (2 cm³ 25 % Phosphorsäure auf etwa 150 cm³ Wasser) unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung durch Hineinbringen eines Stückchens Eisendrahtes auszukochen und das ausgekochte Gasgemisch vor und nach Überführung in ca. 10 % Lauge zu messen. Die Überführung des Wassers in die Auskochpipette, welche anfangs in beiden Enden offen war, geschah unter Durchlaufenlassen von 1 bis 2 Pipettenvolumina, so dass das Untersuchungswasser nicht mit der Luft in der Pipette in Berührung gewesen war. Nach Füllung wurde das eine mit ausgezogener Spitze versehene Pipettenende zugeschmolzen. Das andere mit einem

[1]) Buch (11), S. 60.

Gummischlauchstückchen und Quetschhahn verschlossene Ende wurde an die vorher mit Phosphorsäure versetzte Kochkugel des Analysenapparates angesetzt und nun nach einmaliger Evakuierung der Quetschhahn entfernt, worauf das Auskochen begann. Die Analysenergebnisse sind auf 1 bis 2 % zuverlässig. Die Resultate wurden in Millimolen pro Liter ausgerechnet.

IV. Die Bestimmungen von K_1' bei 20°.

1. Vorbehandlung der Wasserproben.

Das Prinzip der Bestimmungen war folgendes: Das zu untersuchende Wasser wurde durch Schütteln in einer Flasche ins Gleichgewicht mit der Luft in der Flasche

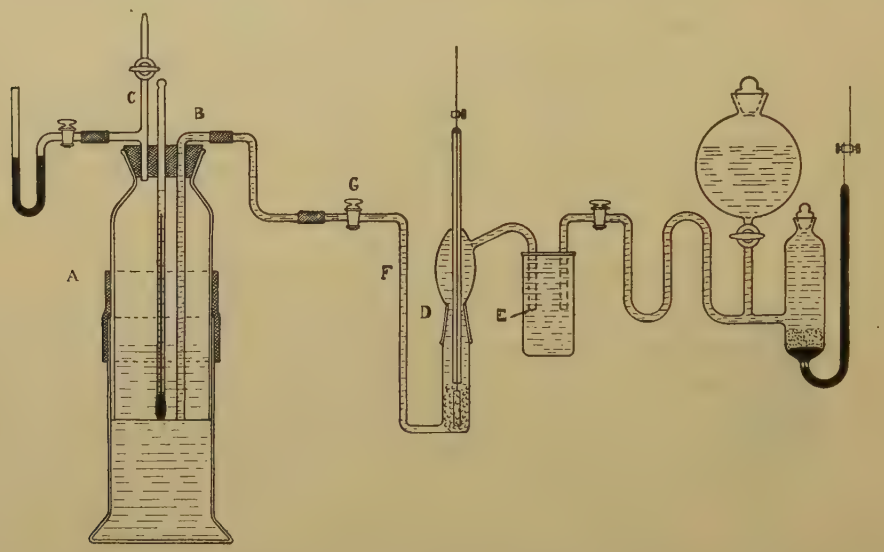


Fig. 2. Elektrometrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration mit der Chinhydronelektrode.

gebracht, worauf zuerst von der Luft eine Probe zur Analyse entnommen und sodann die $H^{\cdot}$ des Wassers bestimmt wurde. Die Titrationsalkalinität wurde in einer anderen Probe besonders für sich bestimmt. Das Schütteln geschah in der in Fig. 2 wiedergegebenen ca 1 L fassenden Gasglocke A, welche mit einem in $^1/_{10}°$ eingeteilten Thermometer, einem zum unteren Rande des oberen Glockenteiles ragendem Glasrohr B zur Entnahme von Wasser und einem oben unter dem Stopfen endendem und mit einem Manometer versehenen Glasrohr C zur Entnahme von Luft versehen war. Die hineingebrachte Wassermenge, etwa 600—700 cm³, wurde kräftig ca. 5 Minuten geschüttelt, unter fortwährender Beobachtung der Temperatur, welche nicht um mehr als 0.1° von 20° abweichen durfte. Bei Tendenz beispielsweise zur Abkühlung wurde mit unbedeutend wärmerem Wasser gewärmt und umgekehrt. Überhaupt bot es, da die Zimmertemperatur meist 19° war, keine Schwierigkeit, die gewünschte Temperatur innezuhalten. Nach Erreichung des Gleichgewichtes wurde die Flasche in den Thermostaten gestellt und die Analysenluft,

etwa 200 cm^3, nach vorheriger Durchspülung der Rohrleitungen mit derselben Luft in eine Gaspipette überführt. Dies geschah durch vorsichtiges Herabdrücken des oberen Glockenteiles unter gleichzeitiger Senkung des Quecksilbers der Gaspipette. Um einerseits Hineinpressung von CO_2 ins Wasser bei starkem Überdruck und andererseits das mögliche Hineingelangen von äusserer Luft bei Unterdruck zu vermeiden, wurde durch fortwährende Beobachtung des Manometers darauf geachtet, dass während der Überführung in der Flasche möglichst genau Atmosphärendruck, eher ein geringer Über- als Unterdruck herrschte. Die Gaspipette diente als Vorrat für die Gasanalysen, von wo nach Bedarf (wenigstens zwei) Proben nach beschriebener Weise analysiert wurden.

Nach Entnahme der Analysenluft wurde zur Bestimmung von H' geschritten. Das Elektrodengefäss wurde mit dem Rohre B verbunden und beschriebenerweise durch Herabdrücken des oberen Glockenteiles sowie durch gleichzeitiges vorsichtiges Ansaugen am Rohrende E gefüllt und die Messung vorgenommen.

2. Messungsergebnisse.

Die Bestimmung von K_1' wurde in zwei verschiedenen Versuchsreihen ausgeführt. Die erste erstreckte sich über ein ausgedehntes pH-Gebiet (zwischen 5 und 8), um den Anschluss der Versuchsergebnisse an das Massenwirkungsgesetz unter den herrschenden Versuchsbedingungen festzustellen. Vor allem war es hier wichtig zu prüfen, ob die K_1'-Werte, die im pH-Gebiet des Meerwassers ($pH > 7$) mit den in diesem Gebiet anzuwendenden Hilfsmitteln erhalten wurden, mit den im besten Messgebiet (zwischen 5 und 6) erhaltenen, wo andere Hilfsmittel angewandt wurden, übereinstimmten. Die zweite Versuchsreihe bezweckte die möglichst genaue Festellung von K_1' und wurde in einem begrenzten pH-Gebiet unter den bestmöglichen Versuchsbedingungen ausgeführt. In der ersten Versuchsreihe konnten die K_1'-Bestimmungen im alkalischen Gebiet nicht ebenso genau bestimmt werden, wie im saureren. Denn erstens mussten die H'-Messungen mit Indikatoren ausgeführt werden, was trotz Anwendung eines Spektrophotometers nicht ebenso genau ist wie die elektrometrische Messung, zweitens waren die Tensionen so gering, dass der prozentuale Messfehler mehr ins Gewicht fiel. Aus diesem Grunde wurden Messungen bei $pH > 8.0$ auch nicht in die Versuchsreihe mit einbezogen.

A. Versuchsreihe I.

Die Versuchsreihe I wurde mit einem Nordseewasser ausgeführt. Schöpfstelle: 53°55′ Nördliche Breite, 0°55′ Östliche Länge. $Cl = 19.09\ ‰$, $S = 34.5\ ‰$, Titrationsalkalinität 2.35 mÄq/L. Die Messresultate, nach steigendem pH geordnet, sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Die verschiedenen Kolonnen enthalten folgendes: 1) Laufende Nummer, 2) die nach den Angaben (Seite 21) korrigierte Millivoltzahl, 3) pH (Sörensen). Die folgenden vier Kolonnen beziehen sich auf die spektrophotometrischen H-Messungen. 4) Der benutzte Indikator, (Siehe Seite 22), 5) der gemessene Extinktionskoeffizient, oder richtiger die Differenz der Extinktionen in Lösung mit und ohne Indikator, 6) die angewandte Schichtdicke in cm, 7) pH (Sörensen). Die folgenden drei Kolonnen beziehen sich auf die Bestimmung der CO_2-Tension, 8) enthält p_{CO_2} in mm Hg als Mittel aus wenigstens zwei

Bestimmungen, 9) p_{CO_2} in zehntausendstel Atmosphären und 10) Log p_{CO_2} (Atm. 10^{-4}), 11) enthält die wegen der Anwesenheit der CO_3''-Ionen nötige Korrektur der Alkalinitätszahl (Siehe Gl. 21), Seite 15 und weiter unten), 12) pK_1'.

Fig. 3 stellt die Relation p_{CO_2} zu pH graphisch dar, wobei die Messresultate der

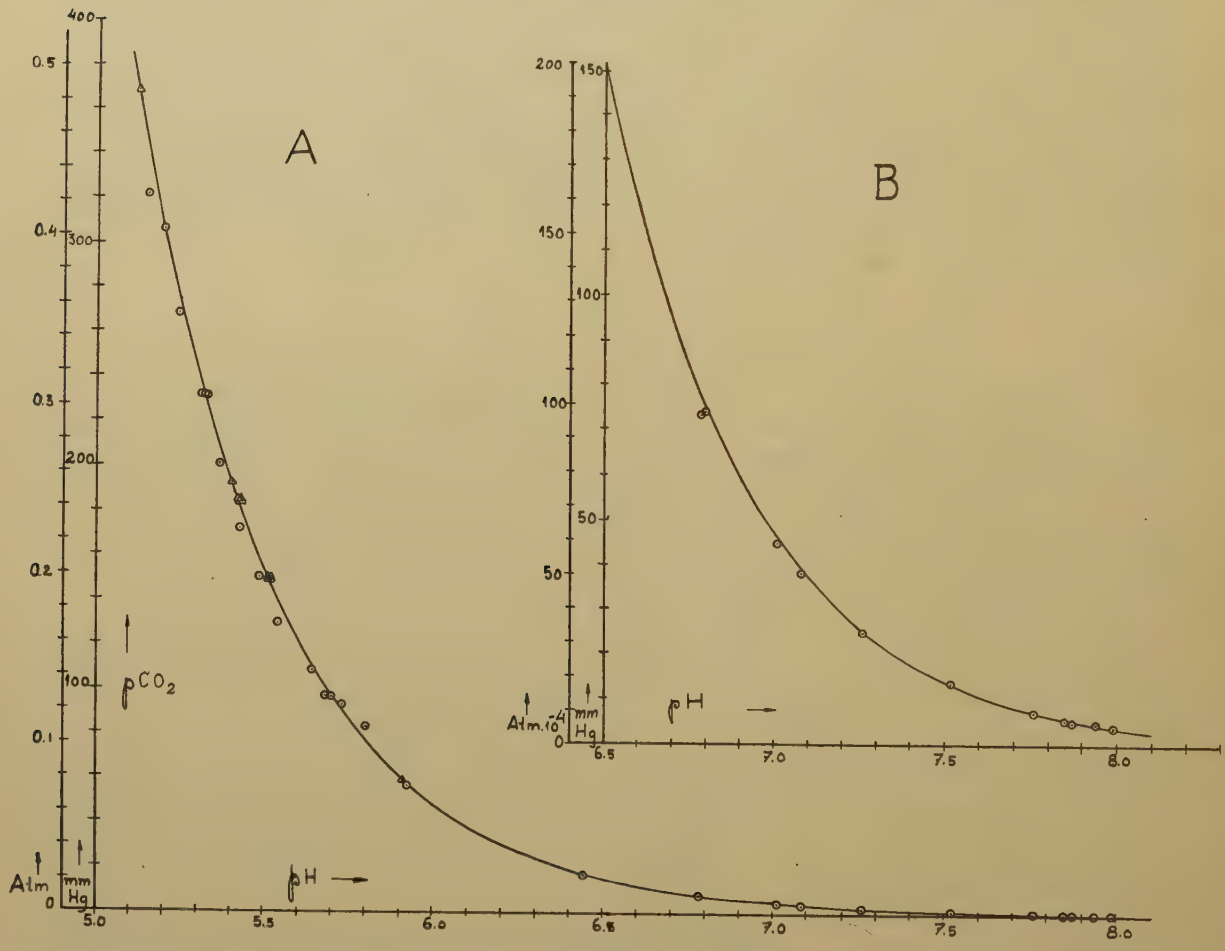


Fig. 3 A. Verlauf der Relation p_{CO_2} — pH. Die mit ⊙ bezeichneten Messpunkte entstammen der Versuchsreihe I, die mit △ bezeichneten der Versuchsreihe II. Die Kurve ist theoretisch nach Gleichung 26) gezogen, unter Anwendung des aus der Versuchsreihe II für 34.5 ‰ erhaltenen pK_1'-Wertes. B. gibt den rechten Zweig der Kurve A mit 20-fach vergrösserter Ordinate wieder. Zu beachten ist, dass die der Konstruktion der Kurve zu Grunde liegenden Messungen sämtlich ausserhalb dieses Zweiges lagen.

Versuchsserie I als Kreise eingetragen sind. Die Kurve selbst, gezeichnet in zwei verschiedenen Masstäben, ist mit Hilfe des aus der Versuchsreihe II erhaltenen pK_1'-Wertes für 34.5 ‰ berechnet. (Gleichung 26), Seite 28).

Die Berechnung von K_1' bzw. pK_1' geschah ausgehend von der Gleichung 11)

durch Einführung des Wertes für $c_{HCO_3'}$ aus Gl. 21) für a_{CO_2} aus Gl. 14) und a_{H_2O} aus Gl. 13). Die Bezeichnung für die Wasserstoffionenaktivität *paH* ersetzen wir, da wir dieselbe nach SÖRENSEN berechnet haben, durch *pH* und bezeichnen auch die gesuchte Konstante mit pK_1'. (Siehe Seite 20).

Tabelle 2. Versuchsreihe I.

Nr.	Elektrometr. H-Bestimm.		Spektrophotometrische H-Bestimmungen				Best. d. CO_2-Tension			Log $\left(\frac{2K_2'}{a_H}+1\right)$	pK_1'
	Millivolt	pH (Sörensen)	Indikator	Lichtabsorpt. $\varepsilon - \varepsilon_0$	Schichtdicke cm	pH (Sörensen)	p_{CO_2} mm Hg	p_{CO_2} Atm. 10^{-4}	Log p_{CO_2} Atm. 10^{-4}		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	— 64.5	5.149	..	..	..	..	321.6	4232	3.620	..	5.99
2	— 61.4	5.202	..	..	..	..	306.5	4035	3.608	..	6.03
3	— 59.0	5.243	..	..	..	..	268.8	3536	3.548	..	6.01
4	— 55.2	5.309	..	..	..	..	231.9	3051	3.484	..	6.01
5	— 54.8	5.315	..	..	..	..	231.8	3049	3.484	..	6.02
6	— 54.2	5.327	..	..	..	..	230.8	3037	3.482	..	6.02
7	— 51.8	5.365	..	..	..	..	199.8	2629	3.420	..	6.00
8	— 48.5	5.424	..	..	..	..	171.3	2255	3.353	..	5.99
9	— 45.1	5.484	..	..	..	..	149.4	1965	3.294	..	5.99
10	— 41.8	5.539	..	..	..	..	129.3	1702	3.231	..	5.99
11	— 36.3	5.636	..	..	..	..	107.5	1418	3.152	..	6.00
12	— 33.6	5.680	..	..	..	..	96.4	1267	3.103	..	6.00
13	— 32.4	5.701	..	..	..	..	96.0	1263	3.102	..	6.01
14	— 30.9	5.727	..	..	..	..	91.7	1207	3.082	..	6.03
15	— 26.8	5.799	..	..	..	..	83.1	1093	3.038	..	6.05
16	— 21.0	5.924	..	..	..	..	56.3	741	2.876	..	6.02
17	+ 10.7	6.445	..	..	..	..	16.1	212	2.326	0.005	5.99
18	+ 30.5	6.785	..	..	..	..	7.32	96.3	1.984	0.009	5.99
19	+ 30.3	6.782	..	..	..	..	7.40	97.3	1.99	0.009	6.00
	..	..	Ph.r	0.226	5	6.80	..	..	..	..	6.02
20	..	..	,,	0.328	2	7.01	4.48	58.9	1.77	0.014	6.01
21	..	..	Npht.	0.0601	5	7.08	3.78	49.7	1.70	0.020	6.02
22	+ 58.2	7.263	..	..	..	..	2.46	32.4	1.51	0.026	6.02
	..	..	Ph.r	0.461	2	7.24	..	..	..	..	5.99
23	..	..	Kr.r	0.318	2	7.52	1.40	17.9	1.25	0.036	6.02
	..	..	Ph.r	0.402	1	7.76	0.69	9.05	0.96	0.082	6.03
24	..	..	Kr.r	0.450	1	7.77					
25	..	..	Ph.r	0.847	1	7.85	0.54	7.07	0.85	0.097	6.01
26	..	..	,,	0.438	1	7.87	0.48	6.33	0.80	0.102	5.99
	..	..	Ph.r	0.448	1	7.94	0.47	6.13	0.79	0.117	6.06
27	..	..	Kr.r	0.566	2	7.94					
28	..	..	Ph.r	0.471	1	7.99	0.39	5.09	0.71	0.129	6.04
											M. 6.01 ± 0.02

Unsere Berechnungsgleichung bekommt dann folgendes Aussehen:

$$25)\quad pH - \text{Log Titr.-Alk.} + \text{Log}\left(1 + \frac{2\,K_2'}{a_{H\cdot(\text{Sörensen})}}\right) + \text{Log}\,\frac{p}{p_0} + \text{Log}\,p_{CO_2} + \text{Log}\,c_0 = pK_1'.$$

Folgende Grössen sind in der Versuchsreihe konstant:

$$\text{Titr.-Alk.} = 2.35 \cdot 10^{-3}\,\text{Äq/L} \qquad \text{Log Titr.-Alk.} = -2.629$$
$$c_0 = 0.0394\,\text{Mol/L} \qquad \text{Log}\,c_0 = -1.404$$
$$p/p_0 = 0.981 \qquad \text{Log}\,p/p_0 = -0.008.$$

Nach Vereinigung der Konstanten erhalten wir:

$$26)\quad p_H + \text{Log}\,p_{CO_2}\,(\text{Atm.}) + \text{Log}\left(1 + \frac{2\,K_2'}{a_{H\cdot(\text{Sörensen})}}\right) + 1.217 = pK_1'.$$

Zur Berechnung der Korrekturgrösse $\text{Log}\left(1 + \frac{2\,K_2'}{a_{H\cdot}}\right)$ für den wir später die Bezeichnung $\text{Log}\,k_{HCO_3'}$ einführen, ist die Kenntnis von K_2' nötig. Wie haben dafür den Wert $pK_2' = 8.75$ gebraucht. (Siehe Abschnitt VI). Der Zahlenwert von $\text{Log}\,k_{HCO_3'}$ kann aus der Tabelle 19 nach Angaben in Abschnitt VIII 1) gefunden werden.

Die pK_1'-Werte zeigen zunächst genügende Konstanz über das ganze untersuchte pH-Gebiet. Der mittlere Fehler der einzelnen Beobachtungen ist $\pm$ 0.02. Auch weisen die spektrophotometrischen und elektrometrischen Messungen keine ausgeprägte systematische Differenz auf. Der Mittelwert der ersteren ist zwar etwas höher, 6.019 als der der letzteren, 6.007, aber die Einzelwerte variieren so viel, dass dieser Differenz wohl keine reale Bedeutung zukommt, und wenn wir die hier angeführten Indikatormessungen mit den elektrometrischen der zweiten Versuchsserie vergleichen, so finden wir die Übereinstimmung noch besser.

Die Werte der elektrometrischen Messungen in der 1. Serie variieren unter sich mehr als man nach der Genauigkeit der einzelnen Messungen erwarten würde. Die Unsicherheit der p_{CO_2}- und Alkalinitätsbestimmungen wird nämlich erst in der dritten Dezimalstelle von pK_1' sichtbar. Dasselbe sollte der Fall mit den elektrometrischen pH-Bestimmungen sein, da die Einstellungsgenauigkeit etwa 0.2 Millivolt ist. Es stellte sich dann zufällig heraus, dass die Fehlerquelle in der erwähnten Verbindung zwischen Elektrodengefäss und KCl-Lösung lag. Nach Verkürzung derselben und Entfernung des Glashahnes, wie in Abschnitt III beschrieben, entsprachen die Gesamtfehler genau der Summe der Fehler der einzelnen Bestimmungen. Die genannte Fehlerquelle scheint aber nicht in einer bestimmten Richtung zu wirken.

Da sowohl die elektrometrischen als auch die spektrophotometrischen Bestimmungen in dieser Messungsserie unsicherer sind als in der Hauptserie, so wurden die hier erhaltenen pK_1'-Werte bei der Berechnung des definitiven pK_1'-Wertes nicht mitberücksichtigt.

B. Versuchsreihe II.

In dieser Versuchsreihe wurden die H'-Messungen ausschliesslich elektrometrisch mit der Chinhydronelektrode im pH-Intervall 4.3—6 ausgeführt. Die obengenannte Fehlerquelle in der Verbindung Elektrode-KCl war hier vermieden. Die Versuchstemperatur war auch hier 20° ± 0.1, und die Ausführung der Versuche dieselbe wie in Versuchsreihe I. Sämtliche Tensionsbestimmungen wurden mit Petterssons Apparat ausgeführt.

Die Untersuchung umfasste Wasserproben verschiedenen Salzgehaltes. Es wurde teils Originalwasser benutzt, geschöpft aus der Nordsee, Ostsee und dem Finnischen Meerbusen, teils wurde auch ein 34 ‰ Wasser mit destilliertem Wasser verdünnt. Sodann wurde auch, um den Gang von pK_1' aufwärts zu verfolgen, ein Wasser von 34 ‰ durch Verdunstung bei Zimmertemperatur auf 47.5 ‰ gebracht und zuletzt noch ein Kunstwasser von 66.2 ‰ untersucht.

Folgende Tabelle enthält Angaben über die Salzgehalte der Originalwasser und deren Schöpfstellen, sowie über die verschiedenen Verdünnungen.

Tabelle 3.

Nr.	S ‰	Meeresgebiet	Breite	Länge
1	34.50	Nordsee	N. 53°55′	E. 0°55′
2	21.82	Ostsee	- 57°35′	- 11° 8′
3	12.52	—	- 56°15′	- 12°25′
4	5.63	Finn. Meerbusen	- 59°52′	- 24°37′
5	Nr. 1 auf $^1/_2$	verdünnt		
6	— — $^1/_4$	—		
7	— — $^1/_8$	—		
8	— — $^1/_{16}$	—		
9	— — $^1/_{100}$	—		
10	Nr. 4 — $^1/_2$	—		
11	47.5 ‰. Nr. 1 bei Zimmertemperatur eingedunstet.			
12	66.2 ‰ Kunstwasser.			

Das Kunstwasser war folgendermassen zubereitet.

In 1 L Wasser wurden aufgelöst:

$NaCl$	54.227 gr	
KCl	1.476 -	
$MgSO_4\,7\,H_2O$	13.804 -	
Na_2CO_3	0.244 -	
$MgCl_2$	4.933 -	(78.0 cm³ einer 1.329-n Lösung).
$CaCO_3$	2.101 -	(welche in 41.4 cm³ 1.015-n HCl gelöst wurden).

Der aus der Chlortitration der Wasserprobe konventionell berechnete Salzgehalt war = 66.2 ‰. Eine Bestimmung des Spez. Gewichtes ergab 1.0499, woraus sich, da die gesamte abgewogene Menge wasserfreier Salze 69.96 gr/L betrug, S = 66.6 ‰ ergab, welcher Wert etwas zu hoch ist, weil die Lösung einen Teil des aus dem $CaCO_3$ freigemachten CO_2 enthielt.

Tabe

Lfd Nr.	Wasser Nr.	Cl ‰	S ‰	Titr.-Alk. Äqv. 10^{-3}	Millivolt gegen 0.1-n KCl Hg_2Cl_2-El.	Unkorr. pH	S-Korr. der Chinhydr.-El. Gleich. 24)	pH (Sörensen)	Tit +
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1	9	0.19	0.38	0.0235	116.9	4.274	0	4.274	—
2	8	1.22	2.23	0.147	93.3	4.680	0.002	4.678	—
3	8	„	„	„	97.3	4.611	„	4.609	—
4	10	1.56	2.85	0.668	72.3	5.041	0.002	5.039	—
5	7	2.44	4.43	0.294	84.4	4.833	0.003	4.830	—
6	7	„	„	„	91.6	4.709	„	4.706	—
7	4	3.10	5.63	1.337	60.0	5.253	0.004	5.249	—
8	4	„	„	„	55.7	5.327	„	5.323	—
9	6	4.87	8.82	0.587	77.1	4.959	0.007	4.952	—
10	6	„	„	„	81.5	4.883	„	4.876	—
11	3	6.92	12.52	1.66	50.4	5.418	0.010	5.408	—
12	3	„	„	„	60.0	5.253	„	5.243	—
13	5	9.67	17.48	1.175	59.3	5.265	0.014	5.251	—
14	2	12.07	21.82	1.960	61.2	5.232	0.017	5.215	—
15	2	„	„	„	39.4	5.607	„	5.590	—
16	1	19.09	34.50	2.35	66.3	5.145	0.027	5.118	—
17	1	„	„	„	20.3	5.936	„	5.909	—
18	1	„	„	„	49.9	5.427	„	5.400	—
19	1	„	„	„	43.3	5.540	„	5.513	—
20	1	„	„	„	43.3	5.540	„	5.513	—
21	1	„	„	„	48.6	5.449	„	5.422	—
22	1	„	„	„	48.6	5.449	„	5.422	—
23	11	26.30	47.5	3.24	62.1	5.217	0.038	5.179	—
24	11	„	„	„	58.3	5.282	„	5.244	—
25	12	36.6	66.2	4.20	56.5	5.313	0.053	5.260	—
26	12	„	„	„	51.6	5.398	„	5.345	—

achsreihe II.

Atm.	Mittel p_{CO_2} Atm.	Mittel p_{CO_2} mm Hg	Log p_{CO_2} Atm.	Log $\frac{p}{p_0}$	pK_1' (Sörensen)	pK_1' Mittel	pK_1' ber. Gleich. 29)	pK_1' beob. $-pK_1'$ ber. (17)—(18)	pKa_1' (Bjerrum) Mittel, beob.
1	12	13	14	15	16	17	18	19	20
94 96	0.2695	204.8	0.431 — 1	0	6.416	6.416	6.364	+ (0.052)	6.449
71 69	0.1770	134.5	0.248 — 1	0	6.297	6.292	6.278	+ 0.014	6.325
74 74	0.2074	157.6	0.317 — 1	0	6.287				
14 17	0.2816	214.0	0.450 — 1	— 0.001	6.254	6.254	6.263	— 0.009	6.287
80 81	0.1980	150.5	0.297 — 1	— 0.001	6.232	6.231	6.230	+ 0.001	6.264
66 45 70	0.2660	202.2	0.425 — 1	..	6.230				
39 36	0.3038	230.9	0.483 — 1	— 0.001	6.200	6.201	6.211	— 0.010	6.234
77 80	0.2579	196.0	0.411 — 1	..	6.201				
40 40	0.2540	193.0	0.405 — 1	— 0.002	6.174	6.174	6.172	+ 0.002	6.207
24 29	0.3027	230.1	0.481 — 1	..	6.173				
04 10	0.2207	167.7	0.344 — 1	— 0.002	6.125	6.128	6.138	— 0.010	6.161
70 74	0.3272	249.1	0.515 — 1	..	6.130				
99 05	0.2102	159.8	0.323 — 1	— 0.004	6.094	6.094	6.102	— 0.008	6.127
58 58	0.3658	278.0	0.563 — 1	— 0.005	6.075	6.075	6.077	— 0.002	6.108
37 34	0.1536	116.7	0.186 — 1	..	6.075				
56 51	0.4854	368.9	0.686 — 1	— 0.008	6.019	..	..	..	..
732 812	0.07772	59.1	0.890 — 2	..	6.016	..	..	..	..
45 50	0.2548	193.6	0.406 — 1	..	6.022	..	..	..	..
48 75 80	0.1968	149.6	0.294 — 1	..	6.023	6.021	6.021	0	6.054
66 61	0.1964	149.3	0.293 — 1	..	6.022	..	..	..	..
39 00	0.2420	183.9	0.384 — 1	..	6.022	..	..	..	..
49 90	0.2420	183.9	0.384 — 1	..	6.022	..	..	..	..
58 57	0.5158	392.0	0.712 — 1	— 0.011	5.964	5.963	5.980	— 0.017	5.996
14 20	0.4417	335.7	0.645 — 1	..	5.962				
00 02	0.5201	395.3	0.716 — 1	— 0.016	5.932	5.934	5.935	— 0.001	5.967
12 04	0.4308	327.4	0.634 — 1	..	5.936				
								Mittl. Fehler ±0.01	

Die Salz-bzw. Chlor $^0/_{00}$ Zahlen der durch Verdünnung erhaltenen Wasserproben können, da die Verdünnungen in Volumina geschahen und die ursprünglichen Promille-Zahlen sich ja auf 1 kg Wasser beziehen, nicht den Verdünnungen genau proportional sein. In der Tabelle 4 sind die exakten gr/kg-Zahlen aufgenommen.

Tabelle 4 (S. 30—31) zeigt die erhaltenen Resultate. Die verschiedenen Kolonnen enthalten: 1) Laufende Nummer, 2) Nummer der Wasserprobe aus Tabelle 3, 3) Chlorgehalt in $^0/_{00}$, 4) S $^0/_{00}$, 5) Titrationsalkalinität in Milliäquivalenten pro Liter, 6) Nach den Angaben Seite 21 korrigierte Millivoltzahl gegen die 0.1 *n* KCl Hg_2Cl_2-Elektrode, 7) pH, unkorrigiert, 8) Salzkorrektur der Chinhydronelektrode Gl. 24), 9) pH (Sörensen), 10) Log (Titr.-Alk. $+ a_{H\cdot}$), 11), 12) und 13) p_{CO_2} in Atmosphären bzw. mm Hg, 14) Log p_{CO_2} (Atm.), 15) Log p/p_0, 16) pK_1' (Sörensen), 17) Mittelwerte von pK_1' für die betreffenden Salzgehalte, 18) pK_1', berechnet nach Gl. 29) 19) pK_1' (beobachtet) — pK_1' (berechnet), 20) Die Mittelwerte der Kolonne 17) in »Bjerrum-Einheiten« umgerechnet.

Bei der Berechnung der Resultate ist zu beachten, dass $\mathrm{Log}\left(1 + \frac{2K_2'}{a_{H\cdot}}\right)$ vernachlässigt werden kann, dagegen ist $c_{HCO_3'}$ aus Seite 15 angegebenen Gründen = (Titr.-Alk. $+ a_{H\cdot}$) zu setzen, Log $c_0 = -1.404$. Dann setzt sich pK_1' aus folgenden Gliedern zusammen:

27) $$pK_1' = pH + \mathrm{Log}\, p_{CO_2}\ (\mathrm{Atm.}) - \mathrm{Log}\ (\mathrm{Titr.\text{-}Alk.} + a_{H\cdot}) + \mathrm{Log}\, p/p_0 - 1.404.$$

Die in der Kolonne 20) enthaltenen Werte von pKa_1' ergeben sich nach der Arbeit von Bjerrum und Unmack durch Korrektur der p_H-(Sörensen) Werte bei 20° mit + 0.033 Einheiten, mit welchem Betrage also auch die pK_1'-Werte geändert werden:

28) $$pKa_1'\ (\mathrm{Bjerrum}) = pK_1'\ (\mathrm{Sörensen}) + 0.033. \qquad (t = 20°)$$

3. Darstellung der Resultate.

Um die Beziehung der erhaltenen pK_1'-Werte zu den Chlorgehalten durch eine sich den Versuchsergebnissen möglichst nahe anschliessende Interpolationsformel darzustellen, wurde eine Gleichung von der Form

$$pK_1' = a + b\sqrt[3]{Cl} + c \cdot Cl$$

nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, wobei der aus 7 Einzelbestimmungen erhaltene Mittelwert $pK_1' = 6.021$ für $Cl = 19.09$ als gegeben festgelegt wurde. Für die übrigen Chlorgehalte wurden bei der Berechnung die Einzelwerte von pK_1' (nicht die Mittelwerte) benutzt. Der pK_1'-Wert für den niedrigsten Salzgehalt (auf 1/100 verdünntes Nordseewasser) wurde, weil mit grösserer Unsicherheit als die übrigen Werte behaftet, bei der Berechnung fortgelassen. Es wurde dann folgende Gleichung erhalten:

29) $$pK_1' = 6.468 - 0.180\sqrt[3]{Cl} + 0.0018 \cdot Cl$$

oder, wenn wir $S = 1.805 \cdot Cl$ setzen

30) $$pK_1' = 6.468 - 0.148 \sqrt[3]{S} + 0.001\ S.^{1})$$

Die Gleichungen gelten für den untersuchten Salzgehaltsbereich, also herab bis 1.2 ‰ *Cl*. Der mittlere Fehler von pK_1' berechnete sich zu ± 0.01 Einheiten. Die Übereinstimmung der experimentell erhaltenen Mittelwerte mit den berechneten geht aus der Kolonne 19) hervor. Die grösste Differenz beträgt 0.017. Ein prinzipieller Unterschied zwischen Original-Seewasser verschiedenen Salzgehaltes und durch Verdünnung mit destilliertem Wasser erhaltenem ist nicht vorhanden. Wir können die Re-

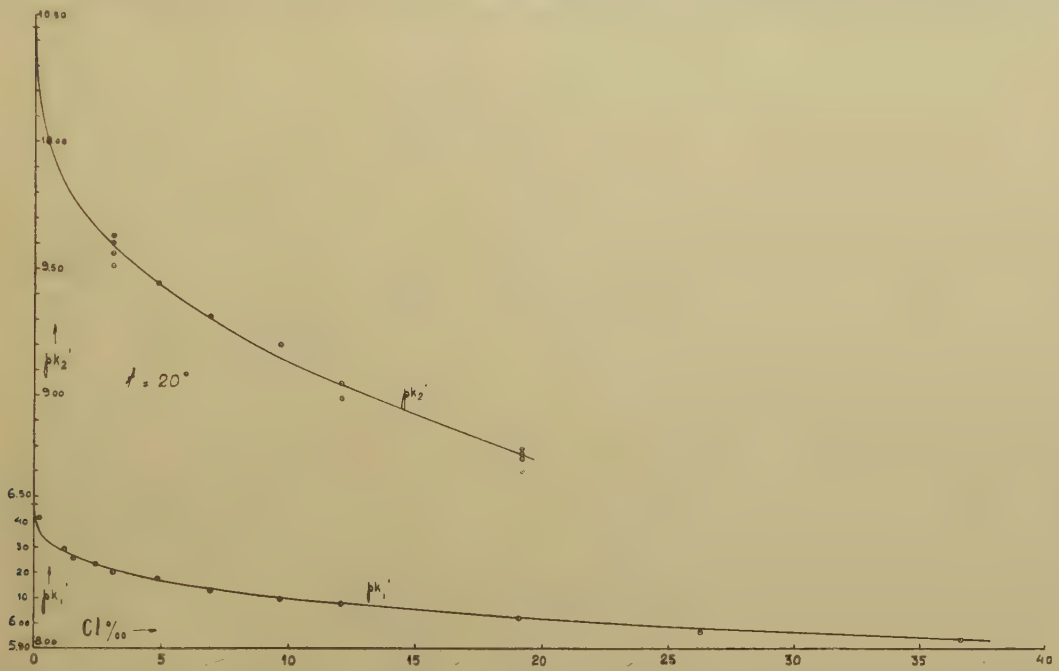


Fig. 4. Verlauf der aus der Versuchsreihe II erhaltenen pK_1'-Werte (vgl.Tabelle 4) sowie der aus Versuchsreihe IV u. a. erhaltenen pK_2'-Werte (vgl. Tabelle 13) bei 20° für Seewasser verschiedenen Chlorgehalts.

sultate also sowohl z. B. für Baltisches Wasser wie für Wasser, welches durch direkte Mischung von Fluss- und Ozeanwasser entstanden ist, verwerten.

---

[1]) In den »Naturwissenschaften« (Jahrg. 19 Heft 37 S. 773) sowie in »Nature« (5. Sept. 1931 S. 411) wurden vorläufige Mitteilungen unserer Resultate veröffentlicht. Die dort angeführten Gleichungen

$$pK_1' = 6.472 - 0.152 \sqrt[3]{S\ ‰} \quad \text{(Naturw.)} \qquad (t = 20°)$$

$$pK_1' = 6.518 - 0.588 \sqrt[3]{C} \quad \text{(Nature)} \qquad (t = 18°)$$

sind identisch. Das konstante Glied ist in »Nature« in »Bjerrum-Einheiten« gegeben und auf 18° reduziert. *C* bedeutet hier die Äquivalentkonzentration (pro kgr) des Meerwassers, die gleich 0.017 S ‰ ist. Beide Gleichungen beziehen sich indessen auf die Konzentrationskonstante K_{c_1} (siehe Seite 12.) Aus theoretischen Gründen sind wir später zur Darstellung unserer Resultate, hauptsächlich in der

Fig. 4 (untere Kurve) stellt die Beziehung von pK_1' zum *Cl*-Gehalte dar. Die Kurve selbst ist nach der Gleichung 29) berechnet. Die Kreise geben die Mittelwerte der für die verschiedenen *Cl*-Gehalte erhaltenen pK_1'-Werte an. In der Fig. 3 sind die Resultate der p_{CO_2} und *pH*-Messungen der Versuchsreihe II als Dreiecke eingetragen.

4. Vergleich mit älteren Bestimmungen.

Infolge der komplizierten Zusammensetzung des Meerwassers kann man die Konstanten des Kohlensäuresystems nicht ohne weiteres mit denen vergleichen, welche in einfach zusammengesetzten Lösungen erhalten werden, wenn es uns nicht möglich ist, unsere Gleichung 29) auf höhere Verdünnungen als die, bei welchen die Messungen ausgeführt wurden, auszudehnen.

Diese Frage sei etwas näher diskutiert.

Die Einwirkung der Neutralsalze kann theoretisch nach den Gleichungen von Debye und Hückel berechnet werden. Sie erhielten Quadratwurzelausdrücke, welche jedoch nur für die höchsten Verdünnungen gültig sind. Für höhere Konzentrationen haben Bjerrum und Unmack mit Vorteil Kubikwurzelausdrücke benutzt. Beim Versuch, für unsere Resultate eine sich den experimentellen Ergebnissen möglichst nahe anschliessende Gleichung zu finden, zeigte es sich, dass die Darstellungsweise von Bjerrum und Unmack auch für uns die geeignetste war. Um nun auch quantitativ vergleichen zu können, haben wir pK_1' in »Bjerrum-Einheiten« nach Gl. 28) und die totalen Konzentrationen der Elektrolyte als »Ionenstärken« μ berechnet. Die Ionenstärke wird definitionsgemäss erhalten durch Multiplikation der Molkonzentration eines jeden Ions mit dem Quadrate der Valenz des Ions, Summierung sämtlicher so erhaltener Produkte und Division dieser Totalsumme durch zwei. Die Konzentrationen der Ionen haben wir Dittmars Totalanalysen des Meerwassers von der Challenger-Expedition entnommen und die Analysenzahlen auf eine bestimmte Chlorionenmenge, nämlich die in einem Meerwasser von 1 ‰ Salzgehalt ($= 0.03 + 1.805\ Cl$), bezogen. Für die Relation des Sulfatgehaltes zum *Cl*-Gehalte benutzten wir das Resultat von Thompson, Johnston und Wirth: $SO_4 = Cl \times 0.1395$.

Folgende Tabelle enthält die so errechnete Molzahl der verschiedenen Ionengattungen in 1 kg Wasser von 1 ‰.

Tabelle 5.

Mole Anionen		Mole Kationen	
in Meerwasser von 1 ‰ S			
Cl'	= 0.01558	$Na^{\cdot}$	= 0.01329
SO_4''	= 0.00080	$K^{\cdot}$	= 0.00028
Br'	= 0.00002	$Mg^{\cdot\cdot}$	= 0.00154
HCO_3'	= 0.00006	$Ca^{\cdot\cdot}$	= 0.00030
Summe in Molen	0.01646		0.01541
Summe in Äquivalenten..	0.01726		0.01725

Die Ionenstärke μ berechnet sich gemäss dem angegebenen Verfahren für 1 ‰ zu 0.0199 oder abgerundet für S ‰ bzw. Cl ‰:

Form der durch Gl. 8 definierten »scheinbaren« Dissoziationskonstanten Ka_1' (bezw. $K_1'_{(sör.)}$ übergegangen, die die direkte Feststellung von $f_{HCO_3'}$ ermöglicht. Tabelle 12 b) enthält Werte von K_{c_1} bei verschiedenen *Cl*-Gehalten und Temperaturen.

31) $$\mu = 0.020 \times S\,{}^0/_{00} = 0.036 \times Cl\,{}^0/_{00}$$

Für pKa_1' erhalten wir dann folgende Gleichungen:

32) $$pKa_1' = 6.501 - 0.180 \sqrt[3]{Cl\,{}^0/_{00}} + 0.0018\, Cl\,{}^0/_{00}$$

33) $$pKa_1' = 6.501 - 0.546 \sqrt[3]{\mu} + 0.049\, \mu$$

wo μ auf Mol. pro kg bezogen ist[1]).

Aus den Gleichungen geht hervor, dass pKa_1' für $Cl = 0$ bei 20° gleich 6.501 wäre, welcher Wert also die thermodynamische Konstante pKa_1 darstellen würde. In der Tat stimmt die Zahl gut mit früheren Bestimmungen dieser Grösse überein. Folgende Tabelle enthält die zuverlässigsten für 18° gültigen Daten (entnommen aus der Arbeit von Warburg). Die Umrechnung unseres Wertes auf dieselbe Temperatur geschah mit dem im folgenden Abschnitt berechneten Temperaturkoeffizienten 0.0075.

Werte von pKa_1.

Walker und Cormack	$pKa_1 = 6.512$
Kendall	— = 6.507
Warburg	— = 6.514
Bjerrum und Gjaldbaek (von Warburg berechnet)[2])	— = 6.515
Buch und Mitarbeiter	— = 6.516

Walker und Cormacks sowie Kendalls Bestimmungen sind nach der Leitfähigkeitsmethode ausgeführt, Warburgs nach einem Verfahren ähnlich dem unsrigen, jedoch streuen seine der Berechnung zu Grunde gelegten Messungen stärker. Warburgs Berechnung auf unendliche Verdünnung geschah ebenfalls mit Hilfe eines Kubikwurzelausdruckes und führte zu einem mit dem unsrigen fast identischen Resultate. Es fragt sich demnach, was für Garantien für Zuverlässigkeit diese Übereinstimmung bietet. Denn Bjerrum und Unmack fanden bei Bestimmungen der Dissoziationskonstanten von Phosphorsäure, Citronensäure und Glycin, dass Kubikwurzelausdrücke die Resultate zuverlässig wiedergaben nur bis herab zur Konzentration 0.003, wogegen ein Quadratwurzelausdruck von 0.03 bis Null herab anwendbar war. Unsere Messungen wurden bei so hohen Konzentrationen ausgeführt, dass aus diesem Grunde ein Quadratwurzelausdruck ausgeschlossen war. Den Kubikwurzelausdruck möchten wir demnach nur für das gemessene

[1]) Eine vorgenommene Umrechnung auf die gebräuchliche Konzentrationsangabe pro Liter ergab unbedeutende Abweichung:

$$pKa_1' = 6.503 - 0.181 \sqrt[3]{Cl}\,(\mathrm{gr/L}) + 0.0020 \cdot Cl\,(\mathrm{gr/L})$$

$$pKa_1' = 6.503 - 0.549 \sqrt[3]{\mu}\,(\text{pro L}) + 0.057\, \mu\,(\text{pro L}).$$

Die letzte Gleichung, auf Äquivalentkonzentration und 18° umgerechnet, gibt bei niedrigen Konzentrationen, die die Vernachlässigung des letzten Gliedes gestatten:

$$pKa_1' = 6.518 - 0.57 \sqrt[3]{C}.$$

Die Gleichung stimmt gut mit derjenigen von J. T. Saunders, für natürliche Wasser, aufgestellten:

$$pKa_1' = 6.52 - 0.53 \sqrt[3]{C}.$$

[2]) Warburg (49), S. 244.

Konzentrationsgebiet (bis 1.2 ‰ *Cl* herab) als zuverlässig betrachten. Es scheint uns wahrscheinlich, dass sowohl unser Wert 6.516 als auch Warburgs ein wenig zu hoch ist, und wir wollen jedenfalls bis auf weiteres nur Kendalls aus sorgfältigen Messungen hervorgehenden pKa_1-Wert unseren weiteren Kalkulationen zu Grunde legen. Die nahe Übereinstimmung sämtlicher angeführten, in verschiedener Weise bestimmten pKa_1-Werte deutet jedenfalls darauf hin, dass die »Wahrheit« nicht sehr fern liegen kann.

5. Die Aktivität des Bikarbonations.

Da gemäss Gleichung 22) bzw. 22a) $pf_{HCO_3'} = pKa_1 - pKa_1'$ ist, so können wir unter Anwendung von Kendalls auf 20° umgerechnete thermodynamische Konstante, 6.492, sowie der Gleichungen 32) bzw. 33) eine Interpolationsformel für die Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten der Bikarbonationen vom *Cl*-Gehalte bzw. von μ ableiten:

34) $$pf_{HCO_3'} = -0.009 + 0.180\sqrt[3]{Cl} - 0.0018\,Cl$$

34a) bzw. $$pf_{HCO_3'} = -0.009 + 0.546\sqrt[3]{\mu} - 0.049\,\mu$$

Das konstante Glied ist aus der Differenz 6.492—6.501 (konstantes Glied der Gleichung 32)) entstanden.

Fig. 5 stellt die Beziehung von pKa_1' zu $\sqrt[3]{Cl}$ graphisch dar. Da das lineare Glied der Gleichung 32) sehr klein ist, ist der Verlauf der Kurve fast geradlinig. Die Strecken *A*—*B* bilden den graphischen Ausdruck für $pf_{HCO_3'}$. In der Tabelle 6 sind $pf_{HCO_3'}$ und $f_{HCO_3'}$ für äquidistante *Cl*-Gehalte zusammengestellt.

Tabelle 6.

t = 20° Cl ‰	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22
$pf_{HCO_3'}$	0.214	.269	.307	.336	.361	.381	.400	.416	.430	.444	.456
$f_{HCO_3'}$	0.61	0.54	0.49	0.46	0.44	0.42	0.40	0.38	0.37	0.36	0.35

Vergleichen wir die Werte in der Tabelle mit den von anderen Forschern berechneten, so finden wir, dass $f_{HCO_3'}$ im Meerwasser bei gleichem μ niedriger ist. Für Ozeanwasser ($S = 35$ ‰, $\mu = 0.7$) ergibt sich $pf_{HCO_3'} = 0.44$, $f_{HCO_3'} = 0.36$ (auf Volumenkonzentration berechnet 0.37). Warburg findet für $NaHCO_3$ in $NaCl$-Lösungen $pf_{HCO_3'} = 0.46$, woraus sich für $\mu = 0.7$, $f_{HCO_3'} = 0.41$ ergäbe. Allerdings erstrecken sich Warburgs Messungen nicht auf so hohe Konzentrationen.

J. T. Saunders berechnet $pf_{HCO_3'} = 0.53\sqrt[3]{C}$, wo *C* die Äquivalent-Konzentration der Kationen ist. Für 35 ‰ ist $C = 0.6$ und $f_{HCO_3'} = 0.36$, übereinstimmend mit unserem Wert. Für $\mu = 0{,}35$ finden wir den Wert 0.44. Warburgs Ausdruck gibt 0.47. Diese Differenz ist von ungefähr gleicher Grösse wie die zwischen Warburg für $NaHCO_3 + NaCl$ und Güntelberg und Schiödt für $CO_2 + KCl$ ($f_{HCO_3'}$ etwa = 0.50). Wenn einander so nahe stehende Salze wie $NaCl$ und KCl so starke individuelle Verschiedenheiten in Bezug auf die Beeinflussung der HCO_3'-Aktivität aufweisen, so können wir kaum eine direkte Vergleichbarkeit mit dem aus vielen Ionen

von verschiedener Valenz zusammengesetzten Meerwasser erwarten. Auch ist die Darstellung der totalen Konzentration durch die Ionenstärke als mehr oder wenig willkürlich zu bezeichnen, da der Begriff auch zur Anwendung auf bedeutend niedrigere Konzentrationen eingeführt wurde. Die gute Anpassung des Kunstwassers an unsere Gleichung

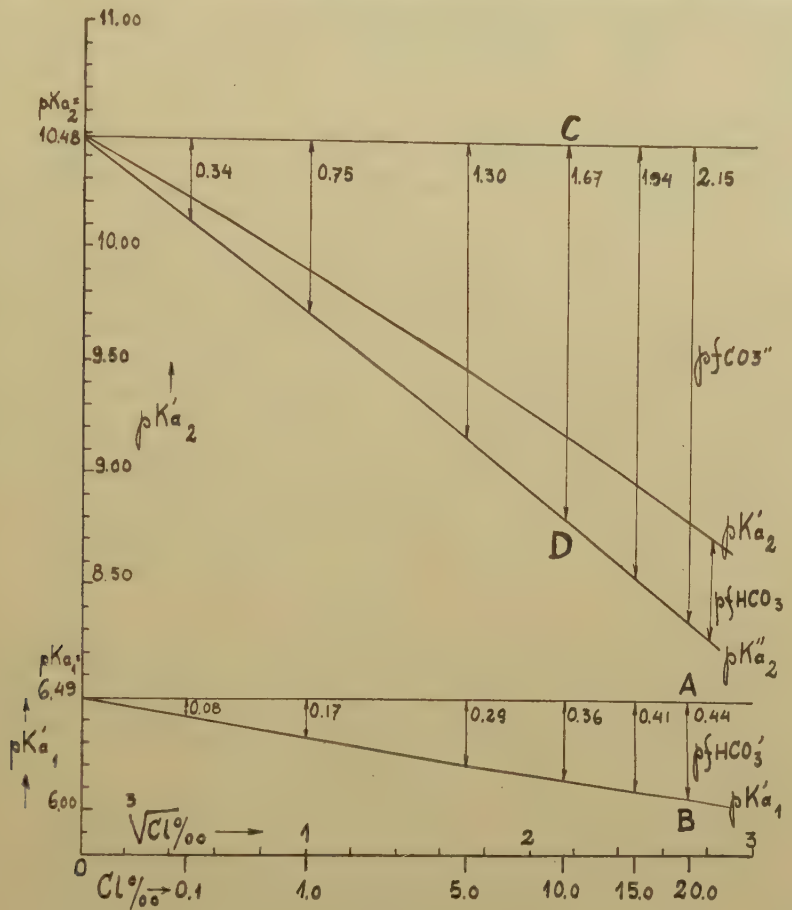


Fig. 5. Verlauf von pKa_1' bzw. pKa_2' mit $\sqrt[3]{Cl}$ bei 20°.

$$pKa_1' = 6.501 - 0.18\sqrt[3]{Cl} + 0.0018\,Cl$$
$$pKa_2' = 10.48 - 0.58\sqrt[3]{Cl} - 0.007\;\;Cl.$$

Die Länge der Geraden $A—B$ gibt das Zahlenmass für $pf_{HCO_3'}$ bei den verschiedenen zu unterst angegebenen $Cl\,‰$-Zahlen. $C—D$ entsprechend dasselbe für $pf_{CO_3''}$. Zum Ausdruck kommt m. a. Worten, dass

$$pf_{HCO_3'} = pKa_1 - pKa_1'$$
$$pKa_2'' = pKa_2' - pf_{HCO_3'}$$
$$pf_{CO_3''} = pKa_2 - pKa_2''.$$

zeigt, dass es sich hier um keine Besonderheit des Meerwassers als solchem handelt, sondern einfach um den gesamten Einfluss der anwesenden Ionen, welchen wir aber zufolge mangelnder Erfahrungen zurzeit noch nicht berechnen können.

V. Bestimmungen von K_1' bei verschiedenen Temperaturen.

Die Temperaturabhängigkeit von K_1 ist mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Auch sind Einzelbestimmungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt worden, aus welchen desgleichen Schlüsse über den Temperaturgang von K_1 erwartet werden durften. Ein Vergleich der Literaturdaten mit einander wies doch beträchtliche Verschiedenheiten auf, über deren Ursachen ohne neue Untersuchungen keine sicheren Schlüsse gezogen werden konnten. Wir entschlossen uns daher, auch den Temperatureinfluss experimentell zu untersuchen.

Die diesbezüglichen Versuche wurden mit einem Nordseewasser ($S = 33.89\ ‰$, $Cl = 18.8\ ‰$, Titr.-Alk. $= 2.34 \cdot 10^{-3}$ Äqu./L) bei den Temperaturen 10°, 25° und 35° ausgeführt. Wünschenswert wäre eine Versuchsserie bei Null Grad gewesen. Jedoch gaben wir dies auf, teils, weil unsere zu Gebote stehende experimentelle Ausrüstung dazu nicht genügte, hauptsächlich aber, weil die zur Berechnung von pH aus dem Chinhydronpotential nötige Konstante (vergl. Seite 18) bei dieser Temperatur nicht genügend sicher ist. Das Potential π_1 (siehe Seite 19) ist zwar von Biilmann und Krarup genügend genau bestimmt, aber π_2, das Potential der 0,1 molaren KCl-Kalomelektrode gegen eine Normalwasserstoffelektrode (gewöhnlich als E_0 bezeichnet), ist unterhalb 18° nicht bestimmt. Bjerrum und Unmack haben aus S. P. L. Sörensens und Linderström-Langs zur konventionellen Annahme vorgeschlagenen Wertesatze[1]), dessen Annahme auch Clark empfiehlt, für verschiedene Temperaturen die Gleichung

$$E_0 = 0.3380 - 0.0000278\ (t - 18) - 0.0000029\ (t - 18)^2$$

berechnet. Wie zuverlässig im Verhältnis zu anderen Temperaturen ein Sörensen-pH hiernach bei Null Grad bestimmt wird, mag dahingestellt bleiben. Es schien uns jedenfalls sicherer, nicht weiter als bis 10° zu extrapolieren und dann zu versuchen, zu einem einigermassen zuverlässigen pK_1'-Werte bei Null Grad unter Zuhilfenahme anderer Möglichkeiten zu gelangen, worüber weiter unten berichtet wird.

Die Temperaturkonstanz im Thermostaten sowie bei der Schüttelung der Wasserproben war bei 10° und 25° zufriedenstellend, bei 35° jedoch etwas unsicherer, weshalb wir den Bestimmungen bei letzterer Temperatur weniger Gewicht gegeben haben. Die pH-Bestimmungen wurden wie bei den Messungen bei 20° auf eine Phosphatpufferlösung (Sörensens 5.0 sek. Phosphat, $pH = 6.813$ bei 18°) bezogen, dessen Potential bei jeder Messung von Seewasser bei der Temperatur des letzteren und ausserdem mehreremal dazwischen bei 20° bestimmt wurde. Der Temperaturkoeffizient der Phosphatpuffer ist bekanntlich gering. Wir haben uns bei Berechnung derselben der Messungen von Bjerrum und Unmack von Na-Phosphatlösungen entsprechender Zusammensetzung und Konzentration bedient[2]).

Unsere Wasserstoffionenzahlen sind hier wie in Tab. 7 zunächst mit den erwähnten konventionellen Werten als pH berechnet, woraus sich die entsprechenden pK_1'-Werte

[1]) Bjerrum und Unmack (8), S. 82; Sörensen und Linderström-Lang (41), S. 39; Clark (16), S. 480.

[2]) Bjerrum und Unmack (8), S. 118—122.

ergeben. Sodann haben wir aber auch mit BJERRUMS E_0-Werten pKa_1' berechnet, unter Anwendung folgender sich aus BJERRUM und UNMACKS Messungen ergebenden Differenzen.

Tabelle 7.

$paH = pH$ (Sörensen) $+ a$

t =	0°	10°	18°	20°	25°	35°
a =	0.046	0.040	0.035	0.033	0.027	0.019

1. Messungsergebnisse, Versuchsreihe III.

Die Resultate der Messungen der Versuchsreihe III sind in Tabelle 8 zusammengestellt, in welcher die verschiedenen Kolonnen folgendes enthalten: 1) Laufende Nr.,

Tabelle 8. Versuchsreihe III.

$Cl\,‰ = 18.8$, $S\,‰ = 33.89$, Titr.alk. $= 2.34 \cdot 10^{-3}$ Äqv./L, Log $\frac{p}{p_0} = -0.008$,
Salzkorrektur der Chinhydronmessung $= -0.027$.

Lfd Nr.	Temperatur	Log c_0	Millivolt gegen 0,1-*n* KCl Hg_2Cl_2-El.	pH (Sörensen)	p_{CO_2} Atm.	Mittel p_{CO_2} Atm.	Mittel p_{CO_2} mm Hg	Log p_{CO_2} Atm.	Log Titr.-Alk. $+ a_{H\cdot}$	pK_1' (Sörensen)	pKa_1' (Bjerrum)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	34.5	0.430 — 2	37.3	5.188	0.5319 0.5323	0.5321	404.4	0.726 — 1	— 2.630	5.966	5.985
2	35.0	0.425 — 2	22.6	5.415	0.3157 0.3155	0.3156	239.8	0.499 — 1	„	5.961	5.980
3	34.9	0.426 — 2	13.9	5.557	0.2296 0.2294	0.2295	174.5	0.361 — 1	„	5.966	5.985
4	35.0	0.425 — 2	37.5	5.171	0.5486 0.5478	0.5482	416.6	0.739 — 1	— 2.629	5.956	5.975
5	25.0	0.533 — 2	49.2	5.262	0.3778 0.3785	0.3782	287.4	0.578 — 1	— 2.630	5.995	6.028
6	„	„	26.0	5.654	0.1494 0.1499 0.1501	0.1496	113.9	0.175 — 1	„	5.984	6.011
7	„	„	49.2	5.262	0.2821 0.2821	0.2821	371.2	0.570 — 1	„	5.987	6.014
8	„	„	41.4	5.394	0.2769 0.2776	0.2773	210.7	0.443 — 1	„	5.992	6.019
9	„	„	37.4	5.461	0.2344 0.2348	0.2346	178.3	0.370 — 1	„	5.986	6.013
10	10.2	0.727 — 2	58.4	5.577	0.1496 0.1494	0.1495	113.6	0.175 — 1	„	6.101	6.141
11	10.0	0.729 — 2	74.9	5.288	0.2947 0.2948	0.2948	224.1	0.470 — 1	„	6.109	6.149
12	„	„	68.3	5.406	0.2251 0.2254	0.2253	171.2	0.353 — 1	„	6.110	6.150
13	10.3	0.725 — 2	65.4	5.448	0.2024 0.2031	0.2028	154.1	0.307 — 1	„	6.102	6.142

2) Temperatur, 3) Log c_0, 4) Millivolt, 5) pH (Sörensen) korrigiert für den Salzgehalt, 6) p_{CO_2} in Atmosphären, 7) und 8) p_{CO_2} Mittelwerte in Atm. und mm Hg, 9) Log p_{CO_2} (Atm.), 10) Log (Titr.alk. $+ a_{H\cdot}$), 11) und 12) pK_1' und pKa_1'.

Die pKa_1'-Werte dieser Tabelle sowie der Tabelle für 20° ergaben folgende Mittelwerte für die verschiedenen Temperaturen für ein Wasser von 34 ‰:

	10°	20°	25°	35°
pKa_1'	6.145	6.054	6.016	5.98

Der Verlauf ist in etwas ausgeglichener Form in Fig. 6 graphisch dargestellt.

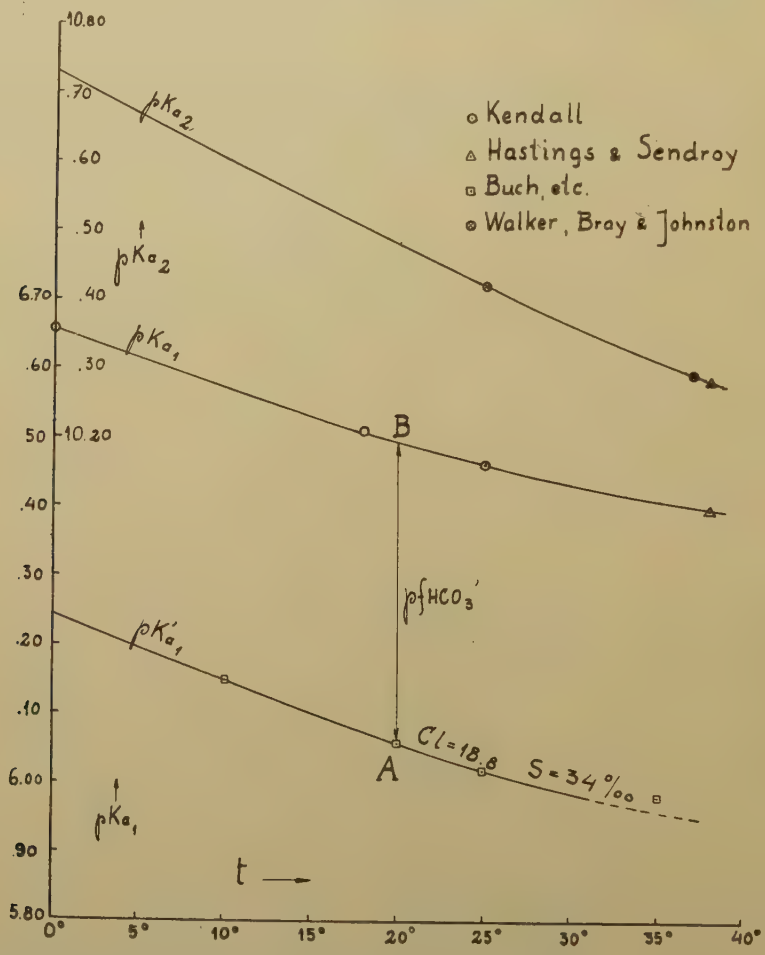


Fig. 6. Verlauf von pKa_1, pKa_1' und pKa_2 mit der Temperatur. Die Vergrösserung der Entfernung A—B mit steigender Temperatur zeigt eine geringe Steigerung von $pf_{HCO_3'}$ mit der Temperatur an. Für pKa_2' wurde paralleler Verlauf mit pKa_2 angenommen.

2. Vergleich mit älteren Bestimmungen.

Es galt nun, den aus diesen Versuchen gefundenen Temperaturverlauf von pKa_1' mit entsprechenden Resultaten anderer Forscher zu vergleichen. Von letzteren sind wohl als die zuverlässigsten die aus Leitfähigkeitsmessungen berechneten pKa_1-Werte bei 0°,

18° und 25° von KENDALL (siehe Tab. 10 Seite 44) anzusehen. Ausserdem hat WARBURG Messungen bei 18° und 38° angestellt, desgleichen HASSELBALCH. HASTINGS und SENDROY haben pKa_1' in $NaHCO_3$-$NaCl$-Lösungen bei 38° bestimmt. Die Werte der letzteren passen jedoch nicht gut zu denen der anderen Autoren. Die Unstimmigkeit lässt sich jedoch, wie weiter unten gezeigt wird, durch eine andere als die von den genannten Forschern angewandte und unseres Erachtens richtigere Berechnungsweise beseitigen. Vergleichen wir zunächst die von verschiedenen Forschern gefundenen Temperaturkoeffizienten (die Veränderung von pKa_1 pro 1 Grad) mit einander, so kommen wir zu folgenden in der Tabelle zusammengestellten Werten, welche die mittleren Temperaturkoeffizienten für den in derselben Horizontalreihe angegebenen Temperaturbereich darstellen.

Tabelle 9.

Nach Messungen ausgeführt von	Temperaturbereich	Mittlerer Temp. Koeff. ΔpKa_1
KENDALL	0—25°	0.0078
—	0—18°	0.0083
—	18—25°	0.0067
HASSELBALCH	18—38°	0.0055
WARBURG	18—38°	0.0055
BUCH	10—35°	0.0068
—	10—20°	0.0090
—	20—25°	0.0082
—	25—35°	0.0040

Die älteren Werte von KENDALL, HASSELBALCH und WARBURG weisen untereinander recht grosse Verschiedenheiten auf, welche sich jedoch nach Hinzuziehung unserer Messungen darauf zurückführen liessen, dass die Messungen in verschiedenen Temperaturbereichen ausgeführt wurden. Der Temperaturkoeffizient nimmt nämlich mit steigender Temperatur ab und zwar zeigen unsere Zahlen für Meerwasser von 34 ‰ einen nur unbedeutend anderen Temperaturverlauf als KENDALLS für salzarme Lösungen gültigen. Die von uns gefundene starke Abnahme von pKa_1' zwischen 25° und 35°, welche sich durch eine stärkere Krümmung der Kurve (Fig. 6) in diesen Gebiet bekundet, halten wir nicht für reell. Es scheint uns keine chemische Ursache vorzuliegen für eine scharfe Änderung von pKa_1' und der damit im Zusammenhang stehenden Dissoziationswärme. Wahrscheinlich ist der pKa_1'-Wert bei 35°, dessen Bestimmung etwas unsicher war, ein wenig zu hoch ausgefallen. Dagegen ist es nicht unwahrscheinlich, dass eine kleine Verschiedenheit im Temperaturverlaufe von pKa_1' in einem salzreichen und salzarmen Wasser vorhanden ist.

3. Berechnung von Temperaturkurven.

Wir können nun mit Hilfe der erhaltenen Daten Temperaturkurven berechnen, welche in Kombination mit der im vorigen Abschnitt erhaltenen Beziehung zwischen pK_1' und dem Salzgehalte es uns ermöglicht, ein Interpolationssystem aufzustellen, dem wir pK_1' für jede beliebige Temperatur und jeden Salzgehalt entnehmen können.

Da aus der obigen Betrachtung hervorging, dass der Temperaturverlauf von pK_1'

für verschiedene Salzgehalte etwas verschieden gestaltet sein kann, erschien es uns vorsichtiger, die uns zu Gebote stehenden Daten nicht auf eine einzige Temperaturkurve auszugleichen, sondern zwei verschiedene Interpolationskurven, eine für 0 ‰ und eine für 34 ‰, zu berechnen. Der ersteren legen wir die Konstanten von KENDALL zu Grunde, für die letztere verwerten wir unsere eigenen experimentellen Daten. Beide müssen vervollständigt werden: KENDALLS Kurve für Temperaturen höher als 25°; wir haben dieselbe bis 38° berechnet in der Absicht, womöglich auch für diese physiologisch wichtige Temperatur einen zuverlässigen Wert der thermodynamischen Konstante zu erhalten. Unsere eigene Kurve für 34 ‰ muss sowohl für Temperaturen über 25° (bis 30°) als von 10° bis 0° vervollständigt und sichergestellt werden.

A. Vervollständigung der Temperaturkurve der thermodynamischen Konstanten Ka_1.

Den Verlauf der aus KENDALLS Daten hervorgehenden Temperaturkurve zeigt Fig. 6 (mittlere Kurve). Zu ihrer Vervollständigung über 25° hinaus stehen uns mehrere Mittel zu Gebote. Wir könnten zunächst mit KENDALLS zwischen 0° und 25° gefundenem Temperaturkoeffizienten extrapolieren, oder aus den pKa_1-Werten bei diesen Temperaturen die Wärmetönung berechnen und diese Wärmetönungszahl zur Berechnung von pKa_1 bei höherer Temperatur benutzen. Etwas unsicher wird diese Berechnungsweise, weil der Temperaturkoeffizient sich ändert. Die Zuverlässigkeit des sonst besser geeigneten Temperaturkoeffizienten zwischen 18° und 25°, 0.0067, wird andererseits durch die geringe Temperaturdifferenz beeinträchtigt. Benutzen wir letztere Zahl, so ergibt sich pKa_1 für 30° = 6.427, für 35° = 6.393. Mit grösserer Berechtigung können wir aber die Differenz der pKa_1-Werte von WARBURG und HASSELBALCH[1]) bei 18° und 38° = 0.110 benutzen, die aus Messungen in diesem höheren Temperaturgebiet selbst hervorgegangen ist. Für die physiologisch wichtige Temperatur 38° ergibt sich dann $pKa_1 = 6{,}397$.

Eine Berechnung von pKa_1 bei 38° liegt noch von HASTINGS und SENDROY vor, die p_{CO_2} und a_H in $NaHCO_3$-Na_2CO_3-Lösungen bestimmt haben, die zum Teil mit $NaCl$ versetzt waren. pKa_1' wurde von ihnen durch einen linearen Quadratwurzelausdruck zu

$$pKa_1' = 6.33 - 0.5\sqrt{\mu}$$

berechnet, wo μ die Ionenstärke bedeutet. Für $\mu = 0$ wäre $pKa_1' = 6.33$, welcher Wert nicht gut mit den oben angeführten übereinstimmt. Die Autoren wundern sich, dass ihre Resultate durch eine Gleichung dieser Form darstellbar sind, die gemäss DEBYE und HÜCKEL nur im Bereich allerhöchster Verdünnungen gültig ist. Indessen zeigt eine nähere Betrachtung ihres experimentellen Materials, dass der Quadratwurzelausdruck

[1]) Statt KENDALLS Wert mit diesem Temperaturkoeffizienten zu extrapolieren, liesse sich denken, die Messungen von HASSELBALCH und WARBURG bei 38° direkt als solche zu verwerten. Da ihren Messungen jedoch zum Teil etwas andere als die von uns benutzen Konstanten zu Grunde liegen, ziehen wir vor, nur die von beiden Forschern gefundene Differenz 0.110 zwischen pKa_1 bei 18° und 38° anzuwenden, welche, da die Messungen in gleichmässiger Weise ausgeführt wurden, wahrscheinlich von den systematischen Fehlern der Messungen selbst unabhängig ist.

ihre Resultate durchaus nicht so gut wiedergibt, wie sie annehmen. Das grösste Gewicht bei der Extrapolation fällt ihrem Versuch Nr. 1 mit der verdünntesten $NaHCO_3$-Lösung ohne $NaCl$ zu, und dieser ist, wie auch Güntelberg und Schiödt vermuten, höchstwahrscheinlich unzuverlässig. Lassen wir diesen Versuch aus, so können wir mit viel besserem Erfolg dem Beispiele Bjerrums folgend einen Kubikwurzelausdruck benutzen, welcher allerdings nach Bjerrum nicht bis zur Konzentration Null herab gültig ist, aber andererseits, wie unsere Berechnung bei 20° erwiesen hat, doch einen guten Annäherungswert gibt. Eine von uns aus dem Versuchsmaterial von Hastings und Sendroy mit Ausschluss des Wertes Nr. 1 in diesem Sinne ausgeführte Neuberechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate[1]) ergab die Gleichung:

$$pKa_1' = 6.395 - 0.48\sqrt[3]{\mu}.$$

Der Wert 6.395 für $\mu = 0$ stimmt mit dem oben angeführten aus Kendalls pKa_1-Wert für 18° mit Warburgs und Hasselbalchs Temperaturdifferenz berechneten sehr gut überein. Fig. 7 zeigt, dass pKa_1' als Funktion von $\sqrt[3]{\mu}$ der Gleichung gemäss geradlinig verläuft.

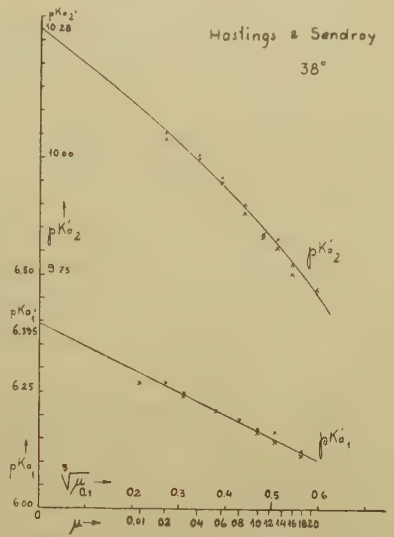


Fig. 7. Hastings und Sendroys umgerechnete Werte für pKa_1' und pKa_2'. $pKa_1' = 6.395 - 0.48\sqrt[3]{\mu}$, $pKa_2' = 10.28 - 0.77\sqrt[3]{\mu} - 0.52\mu$. $t = 38°$.

Folgende Zusammenstellung gibt nun das Resultat unserer Berechnungen von pKa_1 bei 38°:

	pKa_1
Aus Kendalls pKa_1 (25°) berechn. mit Kendalls Temp. Koeff. 0,0067	6.373
Aus Kendalls pKa_1 (18°) berechn. mit Warburgs und Hasselbalchs Temp. Koeff. 0,0055	6.397
Umrechnung von Hastings und Sendroy 38°	6.395

Der Wert

$$pKa_1 = 6.39 \text{ bei } t = 38°$$

scheint uns zur Zeit der zuverlässigste zu sein, wenn man alle bisherigen Untersuchungen in dieser Frage berücksichtigt. Für die im Meerwasser in Betracht kommende oberste Temperaturgrenze 30° ergibt die Interpolation zwischen diesem und dem Wert von Kendall bei 25° den Wert 6.43, der praktisch identisch ist mit dem früher angeführten.

B. Vervollständigung der Temperaturkurve von pKa_1' für 34‰.

Gehen wir nun zu unseren Messungen im Meerwasser über, so verfügen wir zur Feststellung von pKa_1' zunächst für unsere oberste Temperaturgrenze 30° über unseren eigenen experimentellen Wert bei 35° = 5.98, welchen wir als zu hoch ansehen, der aber bis auf weiteres als Maximalwert gelten mag. Für 30° haben wir dann graphisch einen

[1]) Hastings und Sendroy geben ihre Resultate in der Form der Konzentrationskonstante pK_{c1} die sie pK_1' nennen. Der besseren Vergleichbarkeit wegen haben wir auf die von uns angewandte Konstante pKa_1', umgerechnet. Die obige Gleichung wurde aus diesen neuen pKa_1'-Werten ausgerechnet.

zwischen 6.00 und 5.99 liegenden Wert interpoliert. Einen Minimalwert erhalten wir aus der Wärmetönung, welche nach der VAN'T HOFFschen Gleichung aus den Werten für 10° und 25° zu 3360 Kal. berechnet wurde. Diese Zahl ergibt bei umgekehrter Rechnung für 30° den pKa_1'-Wert 5.975. Wir können demnach den für 30° geltenden pKa_1'-Wert als zwischen 5.98 und 5.99 liegend ansehen. Zu einer weiteren Sicherstellung gelangen wir noch, wie unten gezeigt wird, durch Vergleich des Verlaufes der beiden Kurven und der aus denselben hervorgehenden Differenzen $pKa_1 - pKa_1'$, also der Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten. Diese ändern sich nämlich, wie schon hervorgehoben wurde, nur unbedeutend mit der Temperatur, und wir können diese Änderung unbedenklich als mit der Temperatur proportional verlaufend ansehen, und so aus dem Verlauf von pKa_1 und pKa_1' innerhalb des gemeinsamen Beobachtungsbereiches (10° bis 25°) auf die am nächsten ausserhalb liegenden Temperaturbereiche schliessen.

Wir haben nun noch pKa'_1 für 0° zu berechnen. Aus dem bei niederen Temperaturen geraden Verlaufe der Kurve (Fig. 6) ersehen wir, dass wir mit grösserer Berechtigung als bei 25° mit Hilfe der Wärmetönung extrapolieren können. Die angeführte Wärmetönungszahl 3360 Kal. gibt uns für 0° $pKa_1' = 6.238$, welchen Wert wir mit Hilfe der angeführten Differenzmethode ein wenig auskorrigiert haben (Siehe weiter unten.).

C. Definitive Temperaturkurven und Temperaturabhängigkeit von f_{HCO_3}'.

In folgender Tabelle (10) sind nun sämtliche für die verschiedenen Temperaturen sowohl durch experimentelle Bestimmung wie durch Berechnung erhaltenen thermodynamischen Konstanten, sowie auch die sich auf unser Meerwasser beziehenden Konstanten zusammengestellt. Die experimentellen Zahlen sind ungeklammert, die interpolierten oder aus der Wärmetönung berechneten sind eingeklammert. Ausserdem sind die Differenzen $pKa_1 - pKa_1' = pf_{HCO_3'}$ angeführt. Die oberste Horizontalreihe enthält die thermodynamischen Konstanten, sämtlich KENDALLS oder aus Kendalls Werten interpoliert, mit Ausnahme des Wertes für 38°, welcher das gemeinsame Resultat der Berechnung aus KENDALLS Wert für 18° mit WARBURGS und HASSELBALCHS Temperaturkoeffizient sowie der Umrechnung von HASTINGS und SENDROYS Resultaten darstellt. Die zwischen 38° und 25° liegenden Werte sind interpoliert.

Tabelle 10.

Temp.	0°	10°	18°	20°	25°	30°	35°	38°
pKa_1	6.656	(6.571)	6.507	(6.492)	6.460	(6.429)	(6.405)	6.39
pKa_1' 34 ‰.....	(6.238)	6.145	(6.074)	6.057	6.016	(5.987)	5.981	
$pKa_1 - pKa_1'$	0.418	0.426	0.433	0.435	0.444	0.442	(0.424)	

Wir gleichen nun noch die $pKa_1 - pKa_1'$-Werte so weit aus, dass ihre Steigerung von 0° bis 30° gleichmässig wird und gelangen dann bei unveränderten Werten der thermodynamischen Konstanten zu den in der Tab. 11 enthaltenen ausgeglichenen pKa_1'-, $pf_{HCO_3'}$- und f_{HCO_3}-Werten, welche wir unseren weiter unten folgenden Tabellen zur Berechnung von pKa_1' aus der Temperatur und Chlorzahl zu Grunde gelegt haben. Die grösste Abweichung dieser pKa_1'-Werte von den originalen der vorigen Tabelle 10 beträgt nicht mehr als 0.004 Einheiten.

Tabelle 11.

Temp.	0°	5°	10°	15°	18°	20°	25°	30°
pKa_1' 34 ‰	6.242	6.193	6.146	6.101	6.074	6.057	6.019	5.983
$pf_{HCO_3'}$	0.414	0.420	0.425	0.430	0.433	0.435	0.441	0.446
$f_{HCO_3'}$	0.39	0.38	0.38	0.37	0.37	0.37	0.36	0.36

Demnach würde sich pKa_1' des Ozeanwassers vom 0° bis 30° um 0.26 Einheiten oder im Mittel um 0.0083 Einheiten pro Grad ändern und $f_{HCO_3'}$ für dasselbe Temperaturintervall von 0.39 bis 0.36 oder 0.001 pro Grad. Die schon erwähnte Fig. 6 gibt den Verlauf der vervollständigten Temperaturkurven von pKa_1' für 0 ‰ und 34 ‰, so wie sie aus den Tabellen 10 und 11 hervorgehen, an. Die von verschiedenen Forschern erhaltenen experimentellen Werte sind eingetragen. Die Strecke A—B bildet den graphischen Ausdruck für $pf_{HCO_3'}$ bei 20°.

4. Berechnung von Interpolationstabellen zur Auffindung von pK_1' und pK_{c_1} bei gegebenen Temperaturen und Chlorgehalten.

Die in der Tabelle 11 angeführten ausgeglichenen pKa_1'-Werte für verschiedene Temperaturen wurden als Ausgangsmaterial benutzt, um kombiniert mit der Gleichung 29) eine Interpolationstabelle zur Auffindung von pK_1' bei gegebenen Temperatur- und Chlorzahlen zu berechnen. Da indessen obige Tabelle pKa_1'-Werte (Bjerrum) enthält und, wie schon erwähnt, unser der ozeanographischen Anwendung dienendes System auf pH (Sörensen) fusst, so mussten diese Konstante auch in entsprechender Weise als pK_1' ausgedrückt werden. Die Umrechnung geschah wiederum mit Hilfe der Tabelle 7. Die Ausrechnung der Interpolationstabelle (Tabelle 12 a, obere Reihen) wurde sodann in der Weise vorgenommen, dass zuerst mit Hilfe der Tabellen 10 und 11 Temperaturkurven für 0 ‰ und 34 ‰ entworfen wurden und aus diesen zwei Serien pK_1'-Werte für Intervalle von 2° interpoliert. Dann wurde mit Hilfe der Gleichung 29) eine Serie pK_1'-Werte für verschiedene Cl-Gehalte bei 20° berechnet und schliesslich, ausgehend von den pK_1'-Differenzen bei 0 ‰ unter schrittweisem Übergang zu denen bei 34 ‰ die pK_1'-Werte für dazwischenliegende Cl-Gehalte und Temperaturen interpoliert.

Die Tabelle 12 b, die die Konzentrationskonstante pK_{c_1} enthält, wurde sodann in folgender Weise erhalten. Die Gl. 10 a) (Seite 12) logarithmiert gibt,

35) $$pK_{c_1} = pKa_1' - \log f_{CO_2} - \log a_{H_2O}$$

oder, in „Sörensen-Einheiten" und da, gemäss 16) $f_{CO_2} = c_0/c_S$ und 13) $a_{H_2O} = p/p_0$:

36) $$pK_{c_1} = pK_1' - \log c_0 + \log c_S - \log p/p_0.$$ [1])

Aus dieser Gleichung wurde pK_{c_1} berechnet unter Anwendung der Werte von pK_1' der Tabelle 12 a, von $\log p/p_0$ der Tabelle 1 und von c_0 und c_S der weiter unten angeführten Tabelle 22.

[1]) Um die Darstellung zu vereinfachen haben wir keine besondere Bezeichnungen für pK_{c_1} in »Bjerrum-« und in »Sørensen-Einheiten« eingeführt. Es geht in dem einzelnen Falle aus dem Zusammenhang ohne weiteres hervor, welche Einheiten gemeint sind.

Tabelle 12 a enthaltend pK_1' und pC bei verschiedenen Temperaturen und Cl-Gehalten.

Cl ‰	$t°$ =	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30
0,5 ..	pK_1' =	6.478	6.461	6.445	6.429	6.414	6.399	6.384	6.369	6.355	6.341	6.327	6.316	6.305	6.295	6.284	6.274
	pC =	7.591	7.608	7.624	7.637	7.653	7.669	7.683	7.695	7.709	7.720	7.731	7.744	7.759	7.774	7.787	7.798
1,0 ..	pK_1' =	6.441	6.424	6.408	6.392	6.377	6.362	6.347	6.332	6.318	6.304	6.290	6.279	6.268	6.258	6.247	6.237
	pC =	7.554	7.571	7.587	7.600	7.616	7.632	7.646	7.658	7.672	7.683	7.694	7.707	7.722	7.737	7.750	7.761
1,5 ..	pK_1' =	6.417	6.399	6.383	6.367	6.352	6.337	6.322	6.307	6.293	6.279	6.265	6.254	6.243	6.233	6.222	6.212
	pC =	7.531	7.547	7.563	7.576	7.592	7.608	7.622	7.634	7.648	7.659	7.670	7.683	7.698	7.713	7.726	7.737
2,0 ..	pK_1' =	6.398	6.379	6.363	6.347	6.332	6.317	6.302	6.287	6.273	6.259	6.245	6.234	6.223	6.213	6.202	6.192
	pC =	7.512	7.527	7.543	7.556	7.572	7.588	7.602	7.614	7.628	7.639	7.650	7.663	7.678	7.693	7.706	7.717
2,5 ..	pK_1' =	6.383	6.364	6.347	6.331	6.315	6.300	6.285	6.270	6.256	6.242	6.228	6.217	6.206	6.196	6.185	6.175
	pC =	7.497	7.512	7.527	7.540	7.555	7.571	7.585	7.597	7.611	7.622	7.633	7.646	7.661	7.676	7.689	7.700
3,0 ..	pK_1' =	6.370	6.351	6.333	6.317	6.301	6.286	6.271	6.256	6.242	6.228	6.214	6.203	6.192	6.182	6.171	6.161
	pC =	7.484	7.499	7.513	7.526	7.541	7.557	7.571	7.583	7.597	7.608	7.619	7.632	7.647	7.662	7.675	7.686
3,5 ..	pK_1' =	6.358	6.339	6.321	6.304	6.288	6.273	6.258	6.243	6.229	6.215	6.201	6.190	6.179	6.169	6.158	6.148
	pC =	7.473	7.488	7.502	7.514	7.529	7.545	7.559	7.571	7.585	7.596	7.607	7.620	7.635	7.650	7.663	7.674
4,0 ..	pK_1' =	6.348	6.329	6.311	6.293	6.277	6.262	6.247	6.232	6.218	6.204	6.190	6.179	6.168	6.158	6.147	6.137
	pC =	7.463	7.478	7.492	7.503	7.518	7.534	7.548	7.560	7.574	7.585	7.596	7.609	7.624	7.639	7.652	7.663
4,5 ..	pK_1' =	6.339	6.320	6.302	6.284	6.267	6.252	6.237	6.222	6.208	6.193	6.179	6.168	6.157	6.147	6.136	6.126
	pC =	7.454	7.469	7.483	7.494	7.508	7.524	7.538	7.550	7.564	7.574	7.585	7.598	7.613	7.628	7.641	7.652
5,0 ..	pK_1' =	6.330	6.311	6.293	6.275	6.258	6.242	6.227	6.212	6.198	6.183	6.169	6.158	6.147	6.137	6.126	6.116
	pC =	7.445	7.460	7.474	7.485	7.499	7.514	7.528	7.540	7.554	7.564	7.575	7.588	7.603	7.618	7.631	7.642
5,5 ..	pK_1' =	6.322	6.303	6.285	6.267	6.250	6.233	6.218	6.203	6.189	6.174	6.160	6.149	6.138	6.128	6.117	6.107
	pC =	7.437	7.452	7.466	7.477	7.491	7.505	7.519	7.531	7.545	7.555	7.566	7.579	7.594	7.609	7.622	7.633
6,0 ..	pK_1' =	6.315	6.296	6.278	6.260	6.243	6.226	6.210	6.195	6.181	6.166	6.152	6.141	6.130	6.120	6.109	6.099
	pC =	7.431	7.446	7.460	7.471	7.485	7.499	7.512	7.524	7.538	7.548	7.559	7.572	7.587	7.602	7.615	7.626
6,5 ..	pK_1' =	6.308	6.289	6.271	6.253	6.236	6.219	6.202	6.187	6.173	6.158	6.144	6.132	6.121	6.111	6.100	6.090
	pC =	7.424	7.439	7.453	7.464	7.478	7.492	7.504	7.516	7.530	7.540	7.551	7.563	7.578	7.593	7.606	7.617
7,0 ..	pK_1' =	6.301	6.282	6.264	6.246	6.229	6.212	6.195	6.179	6.165	6.150	6.136	6.124	6.113	6.103	6.092	6.082
	pC =	7.417	7.432	7.446	7.457	7.471	7.485	7.497	7.508	7.522	7.532	7.543	7.555	7.570	7.585	7.598	7.609
7,5 ..	pK_1' =	6.295	6.276	6.258	6.240	6.223	6.206	6.189	6.172	6.158	6.143	1.129	6.117	6.106	6.096	6.085	6.075
	pC =	7.411	7.426	7.440	7.451	7.465	7.479	7.491	7.501	7.515	7.525	7.536	7.548	7.563	7.578	7.591	7.602
8,0 ..	pK_1' =	6.290	6.271	6.253	6.235	6.218	6.201	6.184	6.167	6.152	6.137	6.123	6.111	6.100	6.090	6.079	6 069
	pC =	7.406	7.421	7.435	7.446	7.460	7.474	7.486	7.496	7.509	7.519	7.530	7.542	7.557	7.572	7.585	7.596
9,0 ..	pK_1' =	6.278	6.259	6.241	6.223	6.206	6.189	6.172	6.155	6.139	6.124	6.110	6.098	6.087	6.077	6.066	6.055
	pC =	7.399	7.410	7.424	7.435	7.449	7.463	7.475	7.485	7.497	7.507	7.518	7.530	7.545	7.560	7.573	7.583
10,0 ..	pK_1' =	6.267	6.248	6.230	6.212	6.195	6.178	6.161	6.144	6.128	6.112	6.098	6.086	6.075	6.065	6.054	6.043
	pC =	7.384	7.399	7.413	7.424	7.438	7.452	7.464	7.474	7.486	7.495	7.506	7.518	7.533	7.548	7.561	7.571
11,0 ..	pK_1' =	6.258	6.239	6.221	6.203	6.186	6.169	6.152	6.135	6.119	6.103	6.088	6.076	6.065	6.055	6.044	6.033
	pC =	7.376	7.391	7.405	7.416	7.430	7.444	7.456	7.466	7.478	7.487	7.497	7.509	7.524	7.539	7.552	7.562
12,0 ..	pK_1' =	6.249	6.230	6.212	6.194	6.176	6.159	6.142	6.125	6.109	6.093	6.078	6.066	6.054	6.044	6.033	6.022
	pC =	7.367	7.382	7.396	7.407	7.420	7.434	7.446	7.456	7.468	7.477	7.487	7.499	7.513	7.528	7.541	7.551
13,0 ..	pK_1' =	6.239	6.220	6.202	6.184	6.166	6.149	6.132	6.115	6.099	6.083	6.068	6.056	6.043	6.033	6.022	6.011
	pC =	7.358	7.373	7.387	7.398	7.411	7.425	7.437	7.447	7.459	7.468	7.478	7.490	7.503	7.518	7.531	7.541
14,0 ..	pK_1' =	6.231	6.212	6.194	6.176	6.158	6.141	6.124	6.107	6.091	6.074	6.059	6.047	6.034	6.023	6.012	6.001
	pC =	7.350	7.365	7.379	7.390	7.403	7.417	7.429	7.439	7.451	7.459	7.469	7.481	7.494	7.508	7.521	7.531
15,0 ..	pK_1' =	6.223	6.204	6.186	6.168	6.150	6.133	6.116	6.099	6.083	6.066	6.051	6.039	6.026	6.014	6.003	5.992
	pC =	7.343	7.358	7.372	7.383	7.396	7.410	7.422	7.432	7.444	7.452	7.462	7.474	7.487	7.500	7.513	7.523
16,0 ..	pK_1' =	6.215	6.196	6.178	6.160	6.142	6.125	6.108	6.091	6.075	6.058	6.043	6.030	6.017	6.005	5.993	5.982
	pC =	7.335	7.350	7.364	7.375	7.388	7.402	7.414	7.424	7.436	7.444	7.454	7.465	7.478	7.491	7.503	7.513
17,0 ..	pK_1' =	6,208	6.189	6.171	6.153	6.135	6.118	6.101	6.084	6.068	6.051	6.036	6.023	6.010	5.998	5.985	5.974
	pC =	7.328	7.343	7.357	7.368	7.381	7.395	7.407	7.417	7.429	7.437	7.447	7.458	7.471	7.484	7.495	7.505
18,0 ..	pK_1' =	6.201	6.182	6.164	6.146	6.128	6.111	6.094	6.077	6.061	6.044	6.029	6.016	6.003	5.991	5.978	5.966
	pC =	7.321	7.336	7.350	7.361	7.374	7.388	7.400	7.410	7.422	7.430	7.440	7.451	7.464	7.477	7.488	7.497
19,0 ..	pK_1' =	6.194	6.175	6.157	6.139	6.121	6.104	6.087	6.070	6.054	6.037	6.022	6.009	5.996	5.984	5.971	5.958
	pC =	7.315	7.330	7.344	7.355	7.368	7.382	7.394	7.404	7.416	7.424	7.434	7.445	7.458	7.471	7.482	7.490
20,0 ..	pK_1' =	6.187	6.168	6.150	6.132	6.114	6.097	6.080	6.063	6.047	6.030	6.015	6.002	5.989	5.977	5.964	5.951
	pC =	7.308	7.323	7.337	7.348	7.361	7.375	7.387	7.397	7.409	7.417	7.427	7.438	7.451	7.464	7.475	7.483
21,0 ..	pK_1' =	6.181	6.162	6.144	6.126	6.108	6.091	6.074	6.057	6.041	6.024	6.009	5.996	5.983	5.971	5.958	5.945
	pC =	7.303	7.318	7.332	7.343	7.356	7.370	7.382	7.392	7.404	7.412	7.422	7.433	7.446	7.459	7.470	7.478
22,0 ..	pK_1' =	6.175	6.156	6.138	6.120	6.102	6.085	6.068	6.051	6.035	6.018	6.003	5.990	5.977	5.965	5.952	5.939
	pC =	7.297	7.312	7.326	7.337	7.350	7.364	7.376	7.386	7.398	7.406	7.416	7.427	7.440	7.453	7.464	7.472

Tabelle 12 b, enthaltend pK_{c_1} bei verschiedenen Temperaturen und Cl-Gehalten.

Cl ‰	$t°$ = 0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30
	pK_{c_1} =															
0.5	6.475	6.459	6.443	6.427	6.412	6.397	6.382	6.367	6.353	6.339	6.325	6.313	6.303	6.293	6.283	6.272
1.0	6.436	6.420	6.404	6.388	6.373	6.358	6.343	6.328	6.313	6.299	6.286	6.274	6.264	6.254	6.244	6.232
1.5	6.411	6.394	6.378	6.362	6.346	6.331	6.317	6.303	6.288	6.274	6.261	6.249	6.239	6.229	6.219	6.207
2.0	6.391	6.372	6.356	6.340	6.325	6.311	6.296	6.281	6.267	6.253	6.240	6.228	6.217	6.207	6.197	6.187
2.5	6.374	6.355	6.338	6.322	6.306	6.291	6.277	6.263	6.248	6.234	6.221	6.209	6.198	6.188	6.178	6.167
3.0	6.359	6.340	6.322	6.306	6.290	6.275	6.260	6.246	6.232	6.218	6.205	6.193	6.182	6.172	6.162	6.151
3.5	6.346	6.327	6.309	6.292	6.276	6.261	6.247	6.232	6.218	6.205	6.192	6.180	6.170	6.160	6.150	6.139
4.0	6.334	6.315	6.297	6.279	6.263	6.249	6.234	6.219	6.205	6.192	6.179	6.168	6.157	6.147	6.137	6.127
4.5	6.323	6.304	6.286	6.268	6.252	6.237	6.222	6.207	6.193	6.179	6.166	6.155	6.144	6.134	6.124	6.115
5.0	6.312	6.293	6.275	6.257	6.241	6.225	6.211	6.196	6.182	6.167	6.154	6.143	6.132	6.122	6.112	6.103
5.5	6.302	6.283	6.265	6.247	6.231	6.215	6.200	6.185	6.171	6.157	6.144	6.133	6.123	6.112	6.102	6.093
6.0	6.294	6.275	6.257	6.239	6.223	6.207	6.191	6.176	6.162	6.148	6.135	6.123	6.113	6.103	6.093	6.083
6.5	6.286	6.267	6.248	6.230	6.214	6.198	6.182	6.167	6.153	6.139	6.125	6.113	6.103	6.093	6.083	6.073
7.0	6.277	6.258	6.240	6.222	6.205	6.189	6.173	6.158	6.144	6.130	6.116	6.104	6.094	6.084	6.074	6.064
7.5	6.269	6.250	6.232	6.214	6.197	6.181	6.165	6.150	6.135	6.121	6.108	6.096	6.086	6.076	6.066	6.055
8.0	6.261	6.242	6.224	6.206	6.189	6.173	6.158	6.142	6.127	6.112	6.099	6.087	6.077	6.068	6.058	6.046
9.0	6.247	6.228	6.210	6.192	6.175	6.159	6.143	6.127	6.112	6.097	6.084	6.072	6.062	6.053	6.043	6.031
10.0	6.233	6.214	6.196	6.178	6.161	6.145	6.129	6.113	6.098	6.083	6.070	6.058	6.048	6.038	6.028	6.017
11.0	6.220	6.201	6.183	6.165	6.148	6.132	6.116	6.100	6.085	6.070	6.057	6.045	6.034	6.025	6.015	6.004
12.0	6.207	6.188	6.170	6.152	6.135	6.119	6.104	6.088	6.073	6.058	6.045	6.032	6.021	6.012	6.002	5.991
13.0	6.195	6.176	6.157	6.139	6.123	6.107	6.091	6.075	6.060	6.045	6.032	6.019	6.008	5.999	5.989	5.978
14.0	6.183	6.164	6.145	6.127	6.111	6.095	6.079	6.063	6.048	6.033	6.020	6.007	5.996	5.986	5.976	5.966
15.0	6.171	6.153	6.134	6.116	6.099	6.084	6.068	6.052	6.037	6.022	6.009	5.996	5.985	5.974	5.964	5.954
16.0	6.159	6.141	6.122	6.104	6.088	6.073	6.057	6.041	6.026	6.011	5.998	5.986	5.974	5.962	5.952	5.942
17.0	6.148	6.130	6.111	6.093	6.077	6.062	6.046	6.031	6.015	6.000	5.987	5.975	5.963	5.952	5.941	5.930
18.0	6.138	6.119	6.101	6.083	6.066	6.051	6.035	6.020	6.005	5.990	5.977	5.964	5.953	5.942	5.931	5.920
19.0	6.128	6.109	6.091	6.073	6.056	6.041	6.025	6.010	5.995	5.980	5.967	5.954	5.944	5.933	5.921	5.910
20.0	6.118	6.099	6.080	6.062	6.046	6.030	6.015	6.000	5.985	5.970	5.957	5.945	5.934	5.923	5.912	5.900
21.0	6.108	6.089	6.070	6.052	6.036	6.021	6.006	5.991	5.976	5.961	5.948	5.936	5.925	5.914	5.903	5.891
22.0	6.098	6.079	6.060	6.042	6.026	6.011	6.996	5.981	5.966	5.951	5.938	5.926	5.916	5.905	5.894	5.882

VI. Bestimmung von K_2'.

In der Arbeit von Buch (14) sowie auch in vorliegender Arbeit (Abschnitt II) wurde hervorgehoben, dass eine einwandfreie Bestimmung des Kohlensäuresystems im Meerwasser ohne Kenntnis der zweiten Dissoziationskonstante nicht möglich ist. Wir haben sie als Korrekturgrösse in die Gleichung 21) eingeführt, nach welcher die Bikarbonationenkonzentration $c_{HCO_3'}$ gleich der Titrationsalkalinität dividiert durch den Ausdruck $(1 + 2Ka_2'/a_H)$ ist, dessen Zahlenwert für verschiedene a_H und Ka_2' festzustellen ist. Eine vorläufige Untersuchung von K_2' für verschiedene Salzgehalte bei 20° ist schon von Buch (14) veröffentlicht. Jedoch schien es wünschenswert, die erhaltenen Resultate noch

nachzuprüfen und zu vervollständigen. Auch war eine Untersuchung des Einflusses der Temperatur vonnöten. In dem früher veröffentlichten Material waren die Berechnungen von K_2' nach der Gleichung 9)

$$\frac{a_{H\cdot} \cdot c_{CO_3''}}{c_{HCO_3'}} = Ka_2'$$

in vereinfachter Weise durchgeführt. $a_{H\cdot}$ war hier mit einer Indikatormethode bestimmt worden und $c_{CO_3''}$, sowie $c_{HCO_3'}$ aus analytischen Bestimmungen der Totalkohlensäure ΣCO_2 und Titrationsalkalinität nach den Gleichungen 17) und 18) berechnet, nach welchen sich, wenn die Lösung so stark alkalisch ist, dass c_{CO_2} praktisch vernachlässigt werden kann, $c_{CO_3''}$ = Titr.Alk. — $c_{\Sigma CO_2}$ und $c_{HCO_3'} = 2c_{\Sigma CO_2}$ — Titr.-Alk. ergibt. Wie schon früher hervorgehoben, sind diese einfachen Gleichungen nur für alkalische mässig verdünnte Lösungen anwendbar, wo ausserdem $c_{CO_3''}$ und $c_{HCO_3'}$ von gleicher Grössenordnung sind. Ist letzteres nicht der Fall, muss man für die Titrationsalkalinität den Ausdruck Titr.-Alk. $+ a_{H\cdot} - \frac{Kw}{a_{H\cdot}}$ einführen um der Hydrolyse Rechnung zu tragen und auch die vom Wasser gelieferten $H\cdot$- und OH'-Ionen mit in Betracht zu ziehen. Als vollständiger Ausdruck zur Berechnung von Ka_2' ergibt sich dann aus den Gl. 9), 10), 17) und 18) (siehe auch Gleichungen Buch (11) S. 75):

37)
$$Ka_2' = a_{H\cdot} \frac{\left(1 + \frac{a_{H\cdot}}{Kc_1}\right)\left(\text{Titr.-Alk.} + a_{H\cdot} - \frac{Kw^1)}{a_{H\cdot}}\right) - c_{\Sigma CO_2}}{2\,c_{\Sigma CO_2} - \text{Titr.-Alk.} - a_{H\cdot} + \frac{Kw}{a_{H\cdot}}}.$$

Da in salzreicherem Meerwasser $a_{H\cdot}$ stets klein gegen die Titr.-Alk. ist, können wir etwas vereinfachen, indem wir diese Grösse als Summand fortlassen. Eine Durchsicht des älteren Materials ergab, dass mehrere Bestimmungen nach dieser vervollständigten Gleichung zu berechnen gewesen wären. Es ergab sich aber auch, dass in den Fällen, wo dies nötig war, die analytischen Fehler dadurch, dass $c_{CO_3''}$ und $c_{HCO_3'}$ sich als Differenz der Bestimmungen von Titr.-Alk. und $c_{\Sigma CO_2}$ ergaben, so stark ins Gewicht fielen, dass die K_2'-Bestimmungen auch aus diesem Grunde unsicher wurden. Es wurden daher neue Bestimmungen von K_2' durchgeführt, bei denen Wasser von solcher Zusammensetzung in Bezug auf Karbonate und Bikarbonate benutzt wurde, dass es den angeführten Anforderungen entsprach. Ausserdem wurde das ältere Material in dieser Richtung hin gesichtet.

1. Messungsergebnisse der Versuchsreihe IV.

Die neuen Messungen beruhten wie die älteren auf der analytischen Bestimmung der Titrationsalkalinität, Totalkohlensäure und der Wasserstoffionenzahl. Letztere wurde spektrophotometrisch mit Indikatoren ausgeführt, in zwei Versuchen zur Kontrolle auch mit der Wasserstoffelektrode. Um bei diesen letzteren Messungen zu konstanten Elek-

[1]) $Kw = a_{H\cdot} \cdot a_{OH'}$ = Ionenprodukt des Wassers. Vergl. Note Seite 15.

trodenpotentialen zu gelangen, wurde durch das Untersuchungswasser zuerst 2 bis 3 Tage lang CO_2-freie Luft, und dann mehrere Stunden Wasserstoffgas geleitet unter Kontrolle der Konstanz des Potentiales. Nach endgültiger Bestimmung des Potentials wurde eine Probe zur Bestimmung von ΣCO_2 genommen. Die gewonnenen Resultate, Versuchsreihe IV, sind in der Tabelle 13 zusammengestellt, welche auch die brauchbaren älteren Bestimmungen enthält. Die pK_2'-Werte wurden sämtlich nach der voll-

Tabelle 13. Versuchsreihe IV.

Laufende Nr.	S ‰	Cl ‰	Titr.Alk. Äqv. 10^{-3}/l	$c_{\Sigma CO_2}$ Mol. 10^{-3}/l	$c_{CO_3''}$ Mol. 10^{-3}/l	$c_{HCO_3'}$ Mol. 10^{-3}/l	pH (Sörensen) Spektroph.	pH (Sörensen) Elektr.	pK_2'	pK_2' Mittel	pK_2' berechn.	pKa_2' Mittel beob.	Anmerkungen
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	5.63	3.10	1.337	1.088	0.242	0.845	8.97	—	9.51				Ältere Best.
2	„	„	„	1.135	0.197	0.936	8.88	—	9.56				„
3	„	„	„	1.248	0.092	1.151	8.53	—	9.63	9.57(5)	9.59	9.61	bei Berechn. von
4	„	„	„	1.240	0.100	1.136	8.54	—	9.60				pK_2' nicht mitgen.
5	8.82	4.87	2.17	1.640	0.52	1.12	9.10	—	9.43				Neue Best.
	„	„	„	„	„	„	—	9.12	9.45	9.44	9.44	9.47	„
6	12.52	6.92	1.649	1.366	0.281	1.082	8.72	—	9.31				Ältere Best.
7	„	„	„	1.313	0.331	0.980	8.84	—	9.31	9.31	9.30	9.34	„
8	17.48	9.67	1.550	1.116	0.423	0.691	8.99	—	9.20	9.20	9.15	9.23	Neue Best.
9	21.82	12.07	1.960	1.513	0.444	1.066	8.67	—	9.05				Ältere Best.
10	„	„	„	1.566	0.393	1.168	8.52	—	8.99	9.03	9.04	9.06	„
11	34.5	19.09	2.340	1.626	0.711	0.913	8.66	—	8.77				„
12	34.7	19.21	2.360	1.674	0.683	0.989	8.63	—	8.79				Neue Best.
13	„	„	„	1.400	0.948	0.451	9.02	—	8.70	8.75	8.77	8.78	„
14	„	„	„	1.462	0.888	0.573	8.94	—	8.75				„
	„	„	„	„	„	„	—	8.94	8.75				„
										Mittl. Fehl. = ± 0.03			

ständigen Gleichung berechnet. Die verschiedenen Kolonnen der Tabelle enthalten: 1) Laufende Nr., 2) Salzgehalt ‰, 3) Chlorgehalt ‰, 4) Titrationsalkalinität in Milliäquivalenten pro Liter, 5) Totalkohlensäuregehalt in Millimolen pro Liter, 6) $c_{CO_3''}$ und 7) $c_{HCO_3'}$, beides in Millimolen pro Liter, 8) pH-(Sörensen), spektrophotometrisch bestimmt und 9) dasselbe elektrometrisch, 10) pK_2' berechnet nach der vollständigen Gleichung 36), 11) die für jeden Salzgehalt erhaltenen Mittelwerte, 12) pK_2' berechnet nach Gleichung 38) weiter unten, 13) pKa_2' (Bjerrum). In zwei Fällen (Laufende Nr. 5 und 8) wurde die natürliche Titr.Alk. durch Zusatz von Natriumbikarbonat erhöht.

Auffallend ist das sehr starke Fallen der Konstante pK_2' mit steigendem Salzgehalt. Für ozeanisches Wasser von 35 ‰ wurde $pK_2' = 8{,}75$, $K_2' = 1{,}8 \cdot 10^{-9}$, oder etwa 60 Mal grösser als die thermodynamische Konstante $3{,}31 \cdot 10^{-11}$ (siehe weiter unten) gefunden. Die älteren Messungen hatten für diesen Salzgehalt $pK_2' = 9{,}1$ ($t = 18°$) ergeben. Hiermit übereinstimmend haben D. M. Greenberg und E. G. Moberg

in einer jüngst ausgeführten Arbeit den Wert 9,00 erhalten. Trotz der Übereinstimmung des älteren Wertes für 35 ‰ mit Greenberg und Moberg möchten wir den neuen niedrigeren Wert als zuverlässiger ansehen, erstens weil das ältere Material in bezug auf Zusammensetzung des Wassers ungünstig war, sodass sowohl zufällige wie systematische Fehler das Resultat prozentual stark beeinflussen konnten, zweitens aber, weil bei unseren Versuchen zur Bestimmung von pK_1' die in alkalischen Proben erhaltenen pK_1'-Werte, wo CO_3-Ionen in merklichen Mengen vorhanden waren (pK_2' also bei der Bestimmung mit in Betracht kam), nur dann mit den in sauren Proben erhaltenen Werten (wo pK_2' vernachlässigt werden konnte) übereinstimmten, wenn pK_2' den genannten niedrigeren Wert hatte. Mit $pK_2' = 9{,}0$ trat ein Gang der pK_1'-Werte mit dem pH auf. Unsere Resultate der pK_1' und pK_2'-Bestimmungen stützen einander also gegenseitig, ein Umstand, welcher für ihre Zuverlässigkeit von entscheidender Bedeutung ist. Theoretisch erscheint uns allerdings das niedrige pK_2' auffallend und weiterer Untersuchung bedürftig. Greenberg und Moberg nehmen übrigens zur Erklärung der Abhängigkeit der Dissoziationskonstanten vom Salzgehalt die Bildung von komplexen Ionen oder Molekülen zwischen den Karbonaten und den zweiwertigen Ionen im Meerwasser an, eine Annahme, die nach den modernen Anschauungen besser durch die hier vertretene Auffassung von der elektrostatischen Beeinflussung der vollständig dissoziierten Ionen ersetzt wird.

2. Darstellung der Resultate, Aktivität der CO_3-Ionen.

Wünschenswert für die Beherrschung des Kohlensäuresystemes im Meerwasser ist die Kenntnis der Aktivität der CO_3''-Ionen, besonders weil diese in naher Beziehung zur Frage der $CaCO_3$-Löslichkeit im Meerwasser steht, welche ohne diese Kenntnis kaum beurteilt werden kann. Zur Lösung dieser Frage bedürfen wir ausser der bereits bestimmten Konstante Ka_2' auch der Kenntnis der thermodynamischen Konstante Ka_2 der Kohlensäure.

A. Die thermodynamische Konstante Ka_2.

Über Ka_2 ist in der Literatur ein ziemlich reichhaltiges Material vorhanden. Leider variieren die Zahlenangaben beträchtlich. Ein Vergleich ist ausserdem dadurch erschwert, dass die Bestimmungen vielfach bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt sind. Die Durchsicht des Materials liess uns als vielleicht am besten verwertbar die neuesten Arbeiten, nämlich die von C. Walker, U. B. Bray und John Johnston sowie die von Hastings und Sendroy erscheinen. Die frühere Literatur ist in beiden Arbeiten vollständig angeführt, worauf hier verwiesen sei.

a. Die Arbeit von Walker, Bray und Johnston.

Die Bestimmungen dieser Forscher stützen sich auf Messungen des CO_2-Druckes in Alkalikarbonat-Bikarbonat-Lösungen, deren Gehalt an Alkali bzw. Bikarbonaten titrimetrisch festgestellt wird. Sie gelangen für gegebene Konzentrationen bei gegebener Temperatur zu Konstanten, welche für unendliche Verdünnung in einen Wert übergehen, der gleich dem Verhältnis der beiden thermodynamischen Konstanten Ka_1/Ka_2

ist. Die für verschiedene Alkalisalze erhaltenen Konstanten ergeben Kurven, welche zwar verschieden verlaufen, aber bei abnehmender Konzentration gegen einen bestimmten Wert konvergieren, aus welchem sich obiges Verhältnis berechnet. Kombiniert mit Kendalls Werten für Ka_1 ergibt sich $Ka_2 = 3.85 \cdot 10^{-11}$ bei 25° und $5.46 \cdot 10^{-11}$ bei 37°; oder pKa_2 (25°) = 10.42 und pKa_2 (37°) = 10.26.

Indessen hat Kendall, wie früher erwähnt, Ka_1 für 37° nicht selbst bestimmt, sondern der Wert für diese Temperatur $4.23 \cdot 10^{-7}$ ($pKa_1 = 6.38$) ist aus den Messungen bei niedriger Temperatur extrapoliert. Der gekrümmte Verlauf der Temperaturkurve hat uns jedoch zu einer kleinen Korrektur veranlasst (Siehe Abschnitt V 3 A. Seite 42), nach welcher pKa_1 bei 37° = 6.40, bzw. $Ka_1 = 4.0 \cdot 10^{-7}$ beträgt und wonach sich $pKa_2 = 10.29$ bzw. $Ka_2 = 5.2 \cdot 10^{-11}$ ergibt. Die Differenz der pKa_2-Werte zwischen den beiden Temperaturen beträgt 0.13 Einheiten oder 0.0108 Einheiten pro 1°.

Die Wärmetönung der Reaktion $HCO_3' = CO_3'' + H^{\cdot}$ zwischen diesen beiden Temperaturen errechnet sich zu 4650 Kal. Mit dieser Wärmetönungszahl haben wir sodann eine Temperaturkurve für pKa_2 berechnet, deren Verlauf aus der Fig. 6 (Seite 40) hervorgeht.

Folgende Tabelle gibt die erhaltenen Werte:

Tabelle 14.

Temp.	0°	5°	10°	15°	18°	20°	25°	30°	37°
pKa_2	10.73	10.66	10.60	10.54	10.50	10.48	10.42	10.36	10.29

b. Die Arbeit von Hastings und Sendroy.

Diese Forscher bestimmten *paH* bei 38° in Bikarbonat-Karbonatgemischen verschiedener Konzentration. Die Totalkohlensäure wurde gasometrisch und der Totalalkaligehalt titrimetrisch ermittelt. Die Resultate wurden wie diejenigen ihrer erwähnten pK_1'-Bestimmungen durch einen Quadratwurzelausdruck dargestellt:

$$pK_2' = 10.22 - 1.1\sqrt{\mu}$$

wo μ wie früher die Ionenstärke bedeutet. Aus denselben Gründen, die schon bei der Erörterung von pK_1' erwähnt wurden, können wir jedoch auch hier einen Quadratwurzelausdruck nicht als richtige Form für die Extrapolation auf die Konzentration Null anerkennen. Statt dessen haben wir in derselben Weise wie bei der Umrechnung von pKa_1' (siehe Seite 43) mit ihrem Zahlenmaterial eine Kubikwurzelgleichung errechnet, wobei wir uns diesmal jedoch nicht mit einer in bezug auf μ linearen Gleichung begnügen konnten, weil die Kurve, wie aus Fig. 7 ersichtlich, einen deutlich gekrümmten Verlauf hat:

$$pKa_2' = 10.28 - 0.77\sqrt[3]{\mu} - 0.52\,\mu.$$

Für $\mu = 0$ ergibt sich also $pKa_2 = 10.28$ (bei 38°), welcher Wert mit dem auf 38° extrapolierten von uns korrigierten Werte von Walker, Bray und Johnston identisch ist.

Diese gute Übereinstimmung von Resultaten, welche auf zuverlässigen Experimenten von verschiedener Art fussen, haben uns bewogen, die Ergebnisse der genannten beiden Arbeiten unseren weiteren Darlegungen zu Grunde zu legen.

B. Berechnung von Gleichungen für pK_2' und $pf_{CO_3''}$ bei 20°.

Mit unseren eigenen Resultaten können wir, da sie von der Konzentration Null zu weit abliegen, keine auf Null extrapolierbare Gleichung berechnen. Statt dessen haben wir so verfahren, dass wir den oben errechneten Null-Wert, 10.48 bei 20°, für die Berechnung unserer Gleichung mit einbezogen haben. Für den Zweck mussten wir aber wiederum unsere pK_2'-Werte (Sörensen) auf pKa_2' umrechnen (siehe Tabelle 13, Kolonne 13). Aus diesen Einzelwerten und dem erwähnten Nullwerte ergab sich die Gleichung

38) $$pKa_2' = 10.48 - 0.58\sqrt[3]{Cl} - 0.007\,Cl \quad (t = 20°)$$

mit dem Sörensen-pH ergibt sich

39) $$pK_2' = 10.45 - 0.58\sqrt[3]{Cl} - 0.007\,Cl$$

39 a) $$\text{bzw. } pK_2' = 10.45 - 0.48\sqrt[3]{S} - 0.004\,S\ .$$

Die Übereinstimmung der experimentellen pK_2'-Werte mit den berechneten geht aus Fig. 4 (Seite 33) hervor, wo die obere Kurve nach der Gleichung 38) berechnet ist, und die aus der Versuchsreihe IV erhaltenen pK_2'-Werte als Kreise eingetragen sind.

Da gemäss Gleichung 12) und 12a) (Seite 12)

$$pKa_2'' = pKa_2' - pf_{HCO_3'}$$
$$pf_{CO_3''} = pKa_2 - pKa_2'' = 10.48 - pKa_2''$$

so können wir durch Abzug der für $pf_{HCO_3'}$ gefundenen Gleichung 34) (Seite 36) von der Gleichung 38) zu einer Gleichung für pKa_2'' und somit auch zu einer solchen für $pf_{CO_3''}$ gelangen:

40) $$pf_{CO_3''} = -0.01 + 0.76\sqrt[3]{Cl} + 0.005\,Cl \quad (t = 20°)$$

In der Tabelle 15 sind die nach dieser Gleichung berechneten $pf_{CO_3''}$-Werte bzw. $f_{CO_3''}$-Werte für äquidistante Cl-Gehalte eingetragen.

Tabelle 15.

$t = 20°$ Cl ‰	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22
$pf_{CO_3''}$	0.96	1.21	1.40	1.55	1.67	1.79	1.89	1.98	2.07	2.15	2.23
$f_{CO_3''}$	0.110	0.061	0.040	0.028	0.021	0.016	0.013	0.010	0.009	0.007	0.006

Aus der Fig. 5 (Seite 37) geht der Zusammenhang zwischen pKa_2', pKa_2'' und $pf_{CO_3''}$ deutlich hervor. Die Kurve für pKa_2' ist nach der Gleichung 38) berechnet und die für pKa_2'' durch Abzug der Strecken $AB = pf_{HCO_3'}$ von der pKa_2'-Kurve konstruiert. Die Strecken CD stellen $pf_{CO_3''}$ dar.

3. pK_2' bei verschiedenen Temperaturen.

Die Kombination der experimentellen Resultate von Walker, Bray und Johnston mit denen von Kendall ergab die in die Tabelle 14) aufgenommenen Werte der thermodynamischen Konstante Ka_2 für verschiedene Temperaturen. Es fragt sich nun, in wieweit die dort gefundene Temperaturabhängigkeit auch auf unsere salzhaltigen Systeme übertragbar ist, oder was damit gleichbedeutend ist, ob $f_{CO_3''}$ sich mit der Temperatur ändert oder nicht. Für $f_{HCO_3'}$ wurde ein nur unbedeutender Temperaturgang gefunden. Walker, Bray und Johnston fanden für ihre experimentellen, dem Verhältnis K_1/K_2 proportionalen Zahlen bei 25° und 37° gewisse Differenzen, welche nach ihrer Meinung durch Verschiedenheit der Aktivitätskoeffizienten $f_{CO_3''}$ und $f_{HCO_3'}$ bei diesen beiden Temperaturen bedingt sein müssten. Die genannten Forscher führen auch Werte für $f_{HCO_3'}$ und $f_{CO_3''}$ an, deren Berechnung jedoch auf der Annahme fusst, dass $f_{HCO_3'}$ etwa viermal grösser als $f_{CO_3''}$ wäre. Diese Berechnungen sind schon von Güntelberg und Schiödt kritisiert worden. Auch unsere Resultate stehen mit ihren Ergebnissen nicht im Einklang. Jedenfalls fehlt uns die Möglichkeit, aus ihren Daten quantitative Schlüsse über den eventuellen Einfluss der Temperatur zu ziehen. Da es sich nun in keinem Falle um eine starke Beeinflussung handeln kann, haben wir uns für berechtigt gehalten, diese eventuelle Temperaturbeeinflussbarkeit von $f_{CO_3''}$ zu vernachlässigen, oder richtiger, wir machen die Annahme, dass $f_{CO_3''}$ sich im selben Verhältnis wie $f_{HCO_3'}$ ändert. Da gemäss Gleichung 23)

41)
$$\frac{f_{HCO_3'}}{f_{CO_3''}} = \frac{Ka_2'}{Ka_2}$$

bedeutet diese Annahme, dass das Verhältnis $\frac{Ka_2'}{Ka_2}$ von der Temperatur unabhängig wäre, oder dass $pKa_2 - pKa_2'$ sich also nur mit dem Cl-Gehalte ändert.

Wir können die praktische Berechtigung dieser Annahme mit einem Zahlenbeispiel untersuchen, indem wir ausrechnen, um wie viele Prozent ein der Tabelle 20 (siehe Abschnitt VIII) für eine gegebene Temperatur-, Salzgehalt und pH-Zahl entnommene CO_2-Tension oder Totalkohlensäure durch eine bestimmte Veränderung von $f_{CO_3''}$ beeinflusst wird. Die Beeinflussung nimmt mit steigendem pH zu. Es sei ein besonders ungünstiger, bei Ozeanwasser wohl selten vorkommender Fall angeführt, nämlich dass $pH = 8.3$ und $t = 0°$ wäre. Es ergibt sich dann, dass $f_{CO_3''}$ bei dieser Temperatur etwa 30 % grösser sein müsste als bei 20°, um einen unter Annahme der Konstanz von $f_{HCO_3'}/f_{CO_3''}$ (zwischen diesen beiden Temperaturen) berechneten Wert von p_{CO_2} um den Betrag von $0.1 \cdot 10^{-4}$ Atmosphären (= etwa 5 %) zu ändern, ein Betrag, der ungefähr die Fehlergrenze der p_{CO_2}-Bestimmung ausmacht. Die Totalkohlensäure wird für denselben Fall nur um etwa 2 % fehlerhaft. Da nun $f_{HCO_3'}$ sich von 20° bis 0° um nicht mehr als etwa 5 bis 6 % ändert, dürfte wohl eine Änderung von 30 % für $f_{CO_3''}$ höchst unwahrscheinlich sein, und unsere vorgenommene Vernachlässigung ist somit als genügend gestützt anzusehen.

4. Berechnung einer Interpolationstabelle zur Auffindung von pK_2' bei verschiedenen Temperaturen und Chlorgehalten.

Aus den Werten der Tabelle 14 und mit Hilfe der Gleichung 39) haben wir in ähnlicher Weise, wie bei der Berechnung der pK_1'-Tabelle eine Interpolationstabelle 16

zur Entnahme von pK_2' bei gegebenen Temperaturen und Chlorgehalten berechnet. Die Berechnung war in diesem Falle insofern einfacher, als die Differenzen zwischen zwei gegebenen Chlorgehalten für alle Temperaturen dieselben waren.

Wie bei pK_1' mussten auch hier die pKa-Werte auf pK-Werte umgerechnet werden.

Tabelle 16 enthaltend pK'_2 bei verschiedenen Temperaturen und Cl-Gehalten.

$t°$	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30
Cl ‰																
1	10.11	.08	.06	.03	.01	9.98	.96	.93	.91	.89	.87	.85	.82	.80	.78	.76
2	9.95	.92	.90	.87	.85	.82	.80	.78	.75	.73	.71	.69	.67	.65	.63	.61
3	9.84	.81	.79	.76	.74	.71	.69	.66	.64	.62	.60	.58	.56	.53	.51	.49
4	9.75	.72	.70	.67	.65	.62	.60	.57	.55	.53	.51	.49	.46	.44	.42	.40
5	9.67	.64	.62	.59	.57	.54	.52	.49	.47	.45	.43	.41	.39	.36	.34	.32
6	9.60	.57	.55	.52	.50	.47	.45	.43	.40	.38	.36	.34	.32	.30	.28	.26
7	9.54	.51	.49	.46	.44	.41	.39	.36	.34	.32	.30	.28	.25	.23	.21	.19
8	9.48	.45	.43	.40	.38	.35	.33	.31	.28	.26	.24	.22	.20	.18	.16	.14
9	9.43	.40	.38	.35	.33	.30	.28	.25	.23	.21	.19	.17	.14	.12	.10	.08
10	9.38	.35	.33	.30	.28	.25	.23	.20	.18	.16	.14	.12	.09	.07	.05	.03
11	9.33	.30	.28	.25	.23	.20	.18	.16	.13	.11	.09	.07	.05	.03	.01	8.99
12	9.29	.26	.23	.21	.18	.16	.14	.11	.09	.07	.04	.02	.00	8.98	.96	.94
13	9.24	.22	.19	.17	.14	.12	.09	.07	.05	.02	.00	8.98	.96	.94	.92	.90
14	9.20	.18	.15	.12	.10	.08	.05	.03	.00	8.98	.96	.94	.92	.90	.88	.86
15	9.16	.14	.11	.08	.06	.04	.01	8.99	.96	.94	.92	.90	.88	.86	.84	.82
16	9.12	.10	.07	.05	.02	.00	8.97	.95	.93	.90	.88	.86	.84	.82	.80	.78
17	9.09	.06	.03	.01	8.98	.96	.94	.91	.89	.87	.85	.82	.80	.78	.76	.74
18	9.05	.03	.00	8.97	.95	.93	.90	.88	.85	.83	.81	.79	.77	.75	.73	.71
19	9.02	8.99	.96	.94	.91	.89	.87	.84	.82	.80	.78	.75	.73	.71	.69	.67
20	8.98	.96	.93	.91	.88	.86	.83	.81	.79	.76	.74	.72	.70	.68	.66	.64
21	8.95	.92	.90	.87	.85	.82	.80	.78	.75	.73	.71	.69	.67	.65	.63	.61
22	8.92	.89	.87	.84	.82	.79	.77	.74	.72	.70	.68	.66	.64	.61	.59	.57

VII. K_1' und K_2' bei hohen Drucken.

Die im Abschnitt II erwähnten Untersuchungen von E. Brander bestanden in Messungen der Leitfähigkeit von Säurelösungen unter verschiedenen Drucken, aus welchen in üblicher Weise die Dissoziationskonstanten berechnet wurden.

Tabelle (17) enthält die von Brander für Kohlensäure in zwei verschiedenen Verdünnungen 24.45 L/Mol, bzw. 58.43 L/Mol, sowie für Essigsäure in der Verdünnung 10 L/Mol bei 20° und den Drucken (p) kg/cm² erhaltenen Druckkoeffizienten $K(p)/K(1)$. Diese geben das Verhältnis der bei dem Drucke (p) bestimmten Dissoziationskonstante $K(p)$ und der für Atmosphärendruck geltenden Konstante $K(1)$ an.

Die Kohlensäurewerte beziehen sich auf die erste Dissoziationsstufe. Die zweite Stufe ist nicht bestimmt. An ihrer Stelle haben wir Branders aus den Leitfähigkeitsmessungen von Tammann errechneten Werte für Essigsäure angeführt, welche wir unbedenklich anwenden können, da die verschiedenen Säuren, besonders die einander chemisch

nahe stehenden, sich sehr ähnlich verhalten und der Druckeinfluss überhaupt sehr gering ist, wenn es sich nicht, wie bei der ersten Stufe der Kohlensäure um einen Sonderfall handelt.

Tabelle 17.

(p) kg/cm²	$K(p)/K(1)$ Kohlensäure, erste Diss. Stufe.		$K(p)/K(1)$ Essigsäure.
	Verdünnung I 24,45 L/Mol	Verdünnung II 58,43 L/Mol	Verdünnung 10 L/Mol
1	1.000	1.000	1.000
500	1.738	1.733	1.240
1000	2.940	2.935	1.530
1500	4.822	4.817	1.847
2000	7.724	7.710	2.186
2500	12.18	12.19	2.567
3000	18.76	18.68	2.898

Der Vergleich der beiden bei verschiedenen Verdünnungen ausgeführten Serien für Kohlensäure lässt einen Einfluss der Konzentration nicht erkennen. Fig. 8 gibt den Verlauf für beide Säuren bis 1500 Kg/cm² graphisch wieder. Das für uns wesentliche Druckgebiet liegt zwar unterhalb dem niedrigsten experimentellen Druckwerte 500 Kg/cm². Trotzdem kann mit genügender Genauigkeit interpoliert werden. Da wir die Druckkorrektur an den pK-Werten anbringen, interpolieren wir zwischen den Logarithmen der Druckkoeffizienten, die von 0 bis 500 kg fast genau linear verlaufen. Oberhalb 500 kg wurde graphisch interpoliert. Wir haben die Druckwerte für äquidistante pK-Änderungen von 0,02 Einheiten berechnet und zugleich auch die entsprechenden Meerestiefen, wo diese Drucke herrschen.

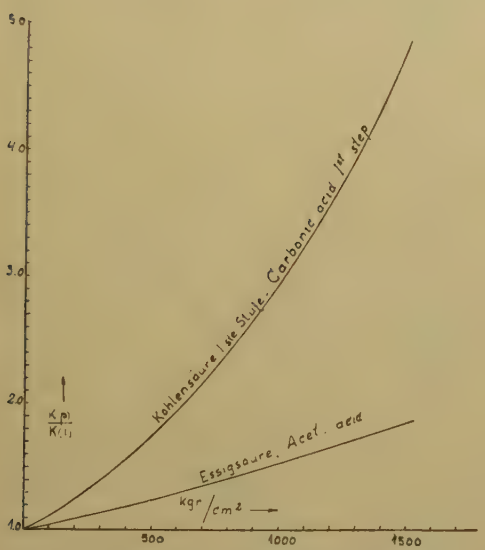


Fig. 8. Änderung von Ka_1 der Kohlensäure und der Essigsäure mit dem Drucke. Der Druckkoeffizient $K(p)/K(1)$ gibt das Verhältnis der bezw. Konstanten beim Drucke (p) Kg/cm² und Atmosphärendruck (1) an. $K(p)/K(1)$ der Essigsäure ersetzt die nicht bekannten Druckkoeffizienten der zweiten Stufe der Kohlensäure.

Tabelle (18) enthält unter ΔpK_1 und ΔpK_2 die Werte, welche von den bei Atmosphärendruck gültigen pK-Werten abzuziehen sind, damit diese für die in der Kolonne nebenbei angegebenen Tiefen gelten.

Über die Anwendung der erhaltenen Druckkoeffizienten zur Berechnung der verschiedenen Kohlensäurekonstituenten in der Tiefe wird im Abschnitt VIII berichtet.

Tabelle 18. Einfluss des Wasserdruckes in verschiedenen Tiefen auf pK_1 und pK_2.

ΔpK_1	Tiefe in Metern	ΔpK_1	Tiefe in Metern	ΔpK_2	Tiefe in Metern
—0.02	400	—0.26	5300	—0.02	1100
.04	800	.28	5700	.04	2100
.06	1200	.30	6100	.06	3200
.08	1600	.32	6500	.08	4200
.10	2000	.34	6900	.10	5300
.12	2400	.36	7300	.12	6300
.14	2800	.38	7800	.14	7400
.16	3200	.40	8200	.16	8400
.18	3700	.42	8600	.18	9500
.20	4100	.44	9100	..	..
.22	4500	.46	9500	..	..
.24	4900	.48	10000	..	..

VIII. Praktische Anwendung der Untersuchungsresultate zur Berechnung von p_{CO_2}, c_{CO_2}, $c_{HCO_3'}$, $c_{CO_3''}$ und ΣCO_2 im Seewasser.

Die Kenntnis von K_1' und K_2' ermöglicht es uns, die Kohlensäuretension sowie die Konzentrationen der verschiedenen Molekül- und Ionengattungen der Kohlensäure im Meerwasser zu berechnen, wenn Temperatur, Chlorzahl, pH und Titr.-Alk. des Wassers bekannt sind. Im folgenden wird die Berechnungsweise für die verschiedenen einzelnen Fälle erläutert.

1. Berechnung von p_{CO_2}.

A. Ausführliche Berechnung für alle im Meerwasser möglichen pH, Salzgehalte und Alkalinitäten.

Wir gehen für unsere Berechnung von der Gleichung 8) aus, setzen nach Gleichung 14) den Wert für a_{CO_2}, nach Gleichung 21) den für $c_{HCO_3'}$ sowie nach Gleichung 13) oder aus der Tabelle 1 den für a_{H_2O} ein und bezeichnen den Ausdruck $(1 + 2\,K_2'/a_H) = k_{HCO_3'}$. In bezug auf p_{CO_2} aufgelöst nimmt Gleichung 8) dann folgende Gestaltung an

42) $$p_{CO_2}(\text{Atm.}) = \frac{a_H \cdot \text{Titr.-Alk.}}{Ka_1' \cdot c_0 \cdot p/p_0 \cdot k_{HCO_3'}}.$$

Logarithmieren wir und drücken die Wasserstoffzahl durch pH aus, so wird Ka_1 durch K_1' ersetzt und wir gelangen zum Ausdruck

43) $$\text{Log}\, p_{CO_2}(\text{Atm.}) = +pK_1' - pH + \text{Log Titr.Alk.} - \text{Log}\, c_0 - \text{Log}\, p/p_0 - \text{Log}\, k_{HCO_3'}$$

wonach p_{CO_2} für ein Wasser, dessen Temperatur, Chlorzahl, pH und Titrationsalkalinität gegeben ist, berechnet werden kann, weil die übrigen Grössen unter den gegebenen Bedingungen bekannt sind. Um die Berechnung zu vereinfachen, haben wir die bei gegebener Temperatur- und Chlorzahl konstanten und bekannten Glieder zu einer gemeinsamen Konstante:

44) $$pC = pK_1' - \text{Log}\, c_0 - \text{Log}\, p/p_0$$

Tabelle 19.

$pK_2' - pH$	Log $k_{HCO_3'}$	$\frac{1}{k_{HCO_3'}}$	Log $k_{CO_3''}$	$\frac{1}{k_{CO_3''}}$
3.0	0.001	0.998	3.001	0.001
2.9	.001	.998	2.901	.001
2.8	.001	.998	.801	.001
2.7	.002	.995	.702	.002
2.6	.002	.995	.602	.002
2.5	.003	.993	.503	.003
2.4	.003	.993	.403	.004
2.3	.004	.991	.304	.005
2.2	.005	.989	.205	.006
2.1	.007	.984	.107	.008
2.0	.009	.979	.009	.010
1.9	.011	.975	1.911	.012
1.8	.014	.969	.814	.015
1.7	.017	.962	.717	.019
1.6	.021	.953	.621	.024
1.5	.027	.940	.527	.030
1.4	.033	.927	.433	.037
1.3	.041	.910	.341	.045
1.2	.052	.887	.252	.056
1.1	.064	.863	.164	.068
1.0	.079	.834	.079	.083
0.9	.098	.798	0.998	.101
0.8	.120	.759	.920	.120
0.7	.146	.714	.846	.146
0.6	.177	.665	.777	.167
0.5	.213	.612	.713	.194
0.4	.254	.557	.654	.222
0.3	.302	.499	.602	.250
0.2	.354	.443	.554	.279
0.1	.413	.386	.513	.307
0.0	.477	.333	.477	.333
— 0.1	.546	.284	.446	.358

vereinigt, für welche wir eine Tabelle aufgestellt haben (untere Reihen in der Tabelle 12 a) und erhalten nun:

45) $$\text{Log } p_{CO_2}(\text{Atm.}) = pC - pH + \text{Log Titr.-Alk.} - \text{Log } k_{HCO_3'}^{1}).$$

Die Quantität $k_{HCO_3'}$ enthält a_{H^+} und K_2'. Letztere Grösse ist von der Temperatur und *Cl*-Zahl, $k_{HCO_3'}$ folglich von drei Variablen abhängig.

Um zur Auffindung von $k_{HCO_3'}$ eine tabellarische Zusammenstellung zu erhalten, wodurch die lästige Interpolation zwischen drei Argumenten vermieden ist, haben wir eine Tabelle 19 ausgerechnet, welche Log $k_{HCO_3'}$ bzw. $\frac{1}{k_{HCO_3'}}$ als Funktion der Differenz $pK_2' - pH$ enthält. Log $k_{HCO_3'}$ wird nun folgendermassen gefunden:

[1]) Die Konstante pC kann auch einfach aus pK_{c_1} gefunden werden. Aus Gl. 36) folgt nämlich

$$pK_{c_1} = pC + \log c_S.$$

Tabelle 20. p_{CO_2} in Atm. 10^{-4} (obere Reihen) und ΣCO_2 in Millimolen pro Liter (untere Reihen) bei verschiedenen Temperaturen, *pH* und *Cl*-Gehalten.

	0°					5°					
pH	*Cl* ‰ = / Titr.-Alk. =	15.0 / 1.84	16.5 / 2.03	18.0 / 2.21	19.5 / 2.40	21.0 / 2.58	*pH*	*Cl* ‰ = / Titr.-Alk. =	15.0 / 1.84	16.5 / 2.03	18.0 / 2.21	19.5 / 2.40	21.0 / 2.58
7.6	p_{CO_2} =	9.7	10.3	10.9	11.4	12.0	7.6	p_{CO_2} =	10.4	11.1	11.7	12.2	12.8
	ΣCO_2 =	*1.87*	*2.04*	*2.21*	*2.38*	*2.55*		ΣCO_2 =	*1.85*	*2.02*	*2.19*	*2.36*	*2.53*
7.7	p_{CO_2} =	7.6	8.0	8.5	8.9	9.3	7.7	p_{CO_2} =	8.1	8.6	9.1	9.5	9.9
	ΣCO_2 =	*1.84*	*2.01*	*2.18*	*2.35*	*2.51*		ΣCO_2 =	*1.82*	*1.99*	*2.16*	*2.32*	*2.48*
7.8	p_{CO_2} =	5.9	6.3	6.6	6.9	7.2	7.8	p_{CO_2} =	6.3	6.7	7.1	7.4	7.7
	ΣCO_2 =	*1.81*	*1.98*	*2.14*	*2.31*	*2.47*		ΣCO_2 =	*1.79*	*1.96*	*2.12*	*2.28*	*2.44*
7.9	p_{CO_2} =	4.6	4.9	5.1	5.3	5.6	7.9	p_{CO_2} =	4.9	5.2	5.4	5.7	5.9
	ΣCO_2 =	*1.78*	*1.95*	*2.11*	*2.27*	*2.43*		ΣCO_2 =	*1.76*	*1.93*	*2.08*	*2.24*	*2.39*
8.0	p_{CO_2} =	3.6	3.8	3.9	4.1	4.2	8.0	p_{CO_2} =	3.8	4.0	4.2	4.3	4.5
	ΣCO_2 =	*1.75*	*1.92*	*2.07*	*2.23*	*2.38*		ΣCO_2 =	*1.73*	*1.89*	*2.04*	*2.19*	*2.34*
8.1	p_{CO_2} =	2.7	2.9	3.0	3.1	3.2	8.1	p_{CO_2} =	2.9	3.0	3.2	3.3	3.4
	ΣCO_2 =	*1.72*	*1.88*	*2.03*	*2.18*	*2.32*		ΣCO_2 =	*1.70*	*1.85*	*2.00*	*2.14*	*2.28*
8.2	p_{CO_2} =	2.1	2.2	2.3	2.4	2.4	8.2	p_{CO_2} =	2.2	2.3	2.4	2.5	2.5
	ΣCO_2 =	*1.68*	*1.84*	*1.98*	*2.13*	*2.26*		ΣCO_2 =	*1.67*	*1.81*	*1.95*	*2.09*	*2.22*
8.3	p_{CO_2} =	1.6	1.6	1.7	1.8	1.8	8.3	p_{CO_2} =	1.7	1.7	1.8	1.8	1.9
	ΣCO_2 =	*1.65*	*1.79*	*1.93*	*2.07*	*2.20*		ΣCO_2 =	*1.63*	*1.77*	*1.90*	*2.03*	*2.15*
8.4	p_{CO_2} =	1.2	1.2	1.3	1.3	1.3	8.4	p_{CO_2} =	1.3	1.3	1.3	1.3	1.4
	ΣCO_2 =	*1.61*	*1.75*	*1.87*	*2.00*	*2.13*		ΣCO_2 =	*1.59*	*1.72*	*1.84*	*1.96*	*2.08*
8.5	p_{CO_2} =	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	8.5	p_{CO_2} =	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0
	ΣCO_2 =	*1.57*	*1.70*	*1.82*	*1.94*	*2.06*		ΣCO_2 =	*1.54*	*1.67*	*1.79*	*1.90*	*2.01*

	10°					15°					
pH	*Cl* ‰ = / Titr.-Alk. =	15.0 / 1.84	16.5 / 2.03	18.0 / 2.21	19.5 / 2.40	21.0 / 2.58	*pH*	*Cl* ‰ = / Titr.-Alk. =	15.0 / 1.84	16.5 / 2.03	18.0 / 2.21	19.5 / 2.40	21.0 / 2.58
7.6	p_{CO_2} =	11.1	11.8	12.4	13.0	13.6	7.6	p_{CO_2} =	11.7	12.4	13.2	13.7	14.3
	ΣCO_2 =	*1.83*	*2.01*	*2.18*	*2.34*	*2.51*		ΣCO_2 =	*1.82*	*1.99*	*2.16*	*2.32*	*2.48*
7.7	p_{CO_2} =	8.6	9.2	9.6	10.1	10.5	7.7	p_{CO_2} =	9.1	9.6	10.1	10.5	11.0
	ΣCO_2 =	*1.80*	*1.97*	*2.14*	*2.30*	*2.46*		ΣCO_2 =	*1.79*	*1.96*	*2.12*	*2.28*	*2.43*
7.8	p_{CO_2} =	6.7	7.1	7.5	7.8	8.1	7.8	p_{CO_2} =	7.1	7.4	7.8	8.1	8.4
	ΣCO_2 =	*1.77*	*1.94*	*2.10*	*2.26*	*2.41*		ΣCO_2 =	*1.76*	*1.93*	*2.08*	*2.23*	*2.38*
7.9	p_{CO_2} =	5.2	5.5	5.7	5.9	6.1	7.9	p_{CO_2} =	5.4	5.7	5.9	6.2	6.4
	ΣCO_2 =	*1.74*	*1.91*	*2.06*	*2.21*	*2.36*		ΣCO_2 =	*1.73*	*1.88*	*2.03*	*2.18*	*2.32*
8.0	p_{CO_2} =	4.0	4.2	4.4	4.5	4.6	8.0	p_{CO_2} =	4.2	4.4	4.5	4.7	4.8
	ΣCO_2 =	*1.71*	*1.87*	*2.02*	*2.16*	*2.30*		ΣCO_2 =	*1.70*	*1.85*	*1.99*	*2.13*	*2.27*
8.1	p_{CO_2} =	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	8.1	p_{CO_2} =	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6
	ΣCO_2 =	*1,68*	*1,83*	*1,97*	*2,11*	*2,24*		ΣCO_2 =	*1.66*	*1.80*	*1.94*	*2.07*	*2.20*
8.2	p_{CO_2} =	2.3	2.4	2.5	2.5	2.6	8.2	p_{CO_2} =	2.4	2.5	2.5	2.6	2.6
	ΣCO_2 =	*1.64*	*1.79*	*1.92*	*2.05*	*2.18*		ΣCO_2 =	*1.62*	*1.76*	*1.89*	*2.01*	*2.14*
8.3	p_{CO_2} =	1.7	1.7	1.8	1.9	1.9	8.3	p_{CO_2} =	1.8	1.8	1.9	1.9	1.9
	ΣCO_2 =	*1.60*	*1.74*	*1.87*	*1.99*	*2.11*		ΣCO_2 =	*1.58*	*1.71*	*1.83*	*1.95*	*2.07*
8.4	p_{CO_2} =	1.3	1.3	1.4	1.4	1.4	8.4	p_{CO_2} =	1.3	1.3	1.4	1.4	1.4
	ΣCO_2 =	*1.56*	*1.69*	*1.81*	*1.93*	*2.04*		ΣCO_2 =	*1.53*	*1.65*	*1.77*	*1.89*	*1.99*
8.5	p_{CO_2} =	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	8.5	p_{CO_2} =	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	ΣCO_2 =	*1.50*	*1.63*	*1.74*	*1.85*	*1.95*		ΣCO_2 =	*1.47*	*1.59*	*1.70*	*1.80*	*1.91*

20°

pH	Cl ‰ = / Titr.-Alk. =	15.0 / 1.84	16.5 / 2.03	18.0 / 2.21	19.5 / 2.40	21.0 / 2.58
7.6	p_{CO_2} =	12.2	13.0	13.6	14.3	14.9
	ΣCO_2 =	*1.80*	*1.97*	*2.14*	*2.30*	*2.46*
7.7	p_{CO_2} =	9.5	10.0	10.5	11.0	11.4
	ΣCO_2 =	*1.77*	*1.94*	*2.10*	*2.26*	*2.41*
7.8	p_{CO_2} =	7.4	7.7	8.1	8.4	8.7
	ΣCO_2 =	*1.74*	*1.91*	*2.06*	*2.21*	*2.35*
7.9	p_{CO_2} =	5.6	5.9	6.1	6.4	6.6
	ΣCO_2 =	*1.71*	*1.87*	*2.01*	*2.16*	*2.30*
8.0	p_{CO_2} =	4.3	4.5	4.6	4.8	4.9
	ΣCO_2 =	*1.68*	*1.83*	*1.97*	*2.10*	*2.24*
8.1	p_{CO_2} =	3.2	3.4	3.5	3.6	3.7
	ΣCO_2 =	*1.64*	*1.78*	*1.91*	*2.04*	*2.17*
8.2	p_{CO_2} =	2.4	2.6	2.6	2.6	2.7
	ΣCO_2 =	*1.59*	*1.73*	*1.86*	*1.98*	*2.10*
8.3	p_{CO_2} =	1.8	1.8	1.9	1.9	1.9
	ΣCO_2 =	*1.55*	*1.68*	*1.80*	*1.91*	*2.02*
8.4	p_{CO_2} =	1.3	1.3	1.4	1.4	1.4
	ΣCO_2 =	*1.50*	*1.62*	*1.73*	*1.84*	*1.94*
8.5	p_{CO_2} =	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	ΣCO_2 =	*1.44*	*1.55*	*1.66*	*1.77*	*1.87*

25°

pH	Cl ‰ = / Titr.-Alk. =	15.0 / 1.84	16.5 / 2.03	18.0 / 2.21	19.5 / 2.40	21.0 / 2.58
7.6	p_{CO_2} =	13.0	13.7	14.4	15.0	15.7
	ΣCO_2 =	*1.79*	*1.95*	*2.12*	*2.28*	*2.44*
7.7	p_{CO_2} =	10.0	10.6	11.1	11.5	12.0
	ΣCO_2 =	*1.76*	*1.92*	*2.08*	*2.24*	*2.39*
7.8	p_{CO_2} =	7.8	8.1	8.5	8.8	9.1
	ΣCO_2 =	*1.72*	*1.88*	*2.04*	*2.19*	*2.33*
7.9	p_{CO_2} =	5.9	6.2	6.4	6.6	6.8
	ΣCO_2 =	*1.69*	*1.84*	*1.99*	*2.13*	*2.27*
8.0	p_{CO_2} =	4.5	4.7	4.8	5.0	5.1
	ΣCO_2 =	*1.66*	*1.80*	*1.94*	*2.07*	*2.20*
8.1	p_{CO_2} =	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8
	ΣCO_2 =	*1.62*	*1.76*	*1.89*	*2.02*	*2.13*
8.2	p_{CO_2} =	2.5	2.6	2.7	2.7	2.7
	ΣCO_2 =	*1.57*	*1.70*	*1.83*	*1.95*	*2.06*
8.3	p_{CO_2} =	1.9	1.9	1.9	1.9	2.0
	ΣCO_2 =	*1.52*	*1.65*	*1.77*	*1.88*	*1.99*
8.4	p_{CO_2} =	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
	ΣCO_2 =	*1.47*	*1.59*	*1.70*	*1.81*	*1.91*
8.5	p_{CO_2} =	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	ΣCO_2 =	*1.41*	*1.52*	*1.63*	*1.73*	*1.84*

30°

pH	Cl ‰ = / Titr.-Alk. =	15.0 / 1.84	16.5 / 2.03	18.0 / 2.21	19.5 / 2.40	21.0 / 2.58
7.6	p_{CO_2} =	13.7	14.4	15.1	15.7	16.3
	ΣCO_2 =	*1.78*	*1.94*	*2.10*	*2.26*	*2.41*
7.7	p_{CO_2} =	10.6	11.1	11.6	12.0	12.4
	ΣCO_2 =	*1.75*	*1.91*	*2.06*	*2.21*	*2.35*
7.8	p_{CO_2} =	8.2	8.5	8.8	9.1	9.4
	ΣCO_2 =	*1.71*	*1.87*	*2.01*	*2.15*	*2.29*
7.9	p_{CO_2} =	6.2	6.5	6.7	6.9	7.0
	ΣCO_2 =	*1.68*	*1.82*	*1.96*	*2.10*	*2.23*
8.0	p_{CO_2} =	4.7	4.9	5.0	5.1	5.2
	ΣCO_2 =	*1.64*	*1.78*	*1.91*	*2.04*	*2.17*
8.1	p_{CO_2} =	3.5	3.6	3.7	3.8	3.8
	ΣCO_2 =	*1.60*	*1.73*	*1.86*	*1.98*	*2.10*
8.2	p_{CO_2} =	2.6	2.7	2.7	2.7	2.8
	ΣCO_2 =	*1.55*	*1.68*	*1.80*	*1.91*	*2.02*
8.3	p_{CO_2} =	1.9	1.9	1.9	2.0	2.0
	ΣCO_2 =	*1.50*	*1.62*	*1.73*	*1.84*	*1.95*
8.4	p_{CO_2} =	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
	ΣCO_2 =	*1.44*	*1.56*	*1.66*	*1.77*	*1.87*
8.5	p_{CO_2} =	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	ΣCO_2 =	*1.39*	*1.50*	*1.60*	*1.70*	*1.80*

1) Aus der Tabelle 16 wird der der gegebenen Temperatur und Chlorzahl entsprechende pK_2'-Wert entnommen. 2) Von diesem pK_2'-Wert wird der für die betreffende Wasserprobe gefundene pH-Wert abgezogen und 3) mit Hilfe dieser Differenzzahl Log $k_{HCO_3'}$ der Tabelle 19 entnommen.

B. Tabellen zur direkten Entnahme von p_{CO_2} gültig für Chlorgehalte von 15—21 ‰, Temperaturen von 0°—30° und p_H 7.6—8.5.

Für grosse Gebiete des Weltmeeres hat sich die Titrationsalkalinität als dem Salzgehalte proportional erwiesen. Kennen wir den Proportionalitätsfaktor, so sind wir imstande, die Berechnung von p_{CO_2} noch weiter zu vereinfachen, indem wir in der Gleichung 45) Log. Titr.-Alk. auch unter die bei gegebener Temperatur und Chlorzahl konstante Quantität bringen können. Nach den auf der Deutschen Atlantischen Expedition von H. Wattenberg (52) ausgeführten Untersuchungen gilt für grosse Gebiete des Atlantischen Ozeans die Relation

$$\text{Titr.-Alkalinität (M.-Äqu/L)} = 0.068 . S$$
$$\text{oder} \quad — \quad = 0.123 . Cl$$

Durch Einführung dieser Relation haben wir nun ein Tabellensystem ausgerechnet, aus welchem p_{CO_2} in Atmosphären 10^{-4} bei gegebener Temperatur, Cl- und pH-Zahlen direkt entnommen werden kann (Tabelle 20, obere Reihen.) Das ganze System besteht aus 7 Teiltabellen für die Temperaturen 0, 5, 10, 15, 20, 25, und 30° mit den Argumenten pH und Cl, pH in Intervallen von 0.1 Einheiten zwischen den Grenzen 7.6 und 8.5, Cl in Intervallen von 1.5 ‰ Einheiten zwischen 15 ‰ und 21 ‰. Wir haben dasselbe System auch graphisch wiedergegeben, da eine Interpolation auf diesem Wege vielleicht bequemer ist. (Siehe Interpolationstafel Fig. 10.) Die Tabelle und Interpolationstafel gelten unverändert nur unter Voraussetzung der Gültigkeit der oben erwähnten Relation zwischen S ‰ bzw. Cl ‰ und Titr.-Alk. Hat die Titrationsalkalinität indessen einen von der Relation abweichenden Wert, so können wir leicht eine Korrektur anbringen und so die Tabelle tatsächlich auch für beliebige Alkalinitäten anwenden. p_{CO_2} ist nämlich, unter im Übrigen konstanten Bedingungen, der Titrationsalkalinität direkt proportional. Wir entnehmen der Tabelle zuerst den der gegebenen Temp.-, Cl- und pH-Zahl entsprechenden pco_2-Wert und multiplizieren diesen Wert mit dem Verhältnis der analytisch ermittelten und der für die gegebene Cl-Zahl der Tabelle gültigen Alkalinität. Ein Zahlenbeispiel mag die Berechnungsweise erläutern. Es sei eine Wasserprobe entnommen, deren Temp. = 20°, Cl = 19.5 ‰, pH = 8.0 und Titr.-Alk. = 2.45 m.Äqv/L sei. Aus der Teiltabelle für 20° finden wir p_{CO_2} = 4.8 Atm. 10^{-4}. Der Chlorzahl 19.5 ‰ entspricht gemäss obiger Relation die Titr.-Alk. 0.123 × 19.5 = 2.40, folglich ist die richtige Tension = 4.8 × 2.45/2.40 = 4.9 Atm. 10^{-4}.

Um ein Beispiel für die Übereinstimmung von berechneten und experimentell ermittelten p_{CO_2}-Zahlen zu geben, haben wir in der Tabelle 21 eine Anzahl p_{CO_2}-Bestimmungen aus unserer Versuchsserie I (Seite 27), nämlich diejenigen, wo pH spektro-

Tabelle 21.

pH		6.79	7.01	7.08	7.25	7.52	7.76	7.86	7.87	7.94	7.99
p_{CO_2} (Atm. 10—4)	beob.	97	59	50	32	18	9.1	7.1	6.3	6.1	5.1
	ber.	99	60	52	33	18	9.3	7.3	6.9	5.7	5.0

photometrisch ermittelt wurde, mit den Werten zusammengestellt, die gemäss der Gleichung 45) berechnet sind. Die beiden Reihen sind voneinander unabhängig, denn das den berechneten Werten zu Grunde liegende pK_1' wurde aus der Versuchsserie II bei gänzlich anderen pH ermittelt. Die durchweg gute Übereinstimmung der Werte ist auch ein Kriterium für die Zuverlässigkeit der pH-Bestimmungen mit Indikatoren, denn die Abweichungen können sowohl durch Fehler im p_{CO_2} als im pH bedingt sein.

Der Anschluss der experimentellen Werte an die berechneten Kurven geht auch aus Fig. 3 B hervor.

2. Berechnung von c_{CO_2}.

Die Berechnung der Konzentration der freien Kohlensäure c_{CO_2} ist nach Ermittelung der Tension p_{CO_2} einfach. Wir bedürfen dazu nur der Kenntnis der Löslichkeit α_S der Kohlensäure für den Salzgehalt und der Temperatur, welche die zu untersuchende Meerwasserprobe besitzt. Da α_S nicht für verschiedene Salzgehalte bestimmt worden ist, können wir uns der Werte für $NaCl$-Lösungen, welche Chr. Bohr bestimmt hat, bedienen. Wir haben zu dem Zweck aus den Werten von Bohr für reines Wasser und für zwei Lösungen mit verschiedenem $NaCl$-Gehalte (in gr/kg Lösung angegeben), Interpolationsgleichungen zweiten Grades für die Abhängigkeit zwischen α_S und dem $NaCl$-Gehalte bei Temp. von — 2° zu 30° berechnet, welche zur Aufstellung der Tabelle 22 gedient haben. Die Tabelle enthält die Löslichkeitszahlen sowohl in cm³/L (α_S) als Mol/L (c_S). Sie unterscheidet sich von der älteren für dieselben Zwecke ausgerechneten Tabelle von Fox darin, dass letzterer Cl ‰ als Argument aufgestellt hat. Der von der Ersetzung des Meersalzes durch $NaCl$ bedingte unvermeidliche Fehler wird bei unserer Berechnungsart jedoch bedeutend geringer, denn wir haben die Löslichkeitszahl auf eine dem $NaCl$-Gehalte gleiche totale Salzmenge bezogen, Fox dagegen nur auf gleiche Chlormengen, sodass, da für $NaCl$ die Relation $S = 1.65 \cdot Cl$ und für Seesalz $S = 1.805 \cdot Cl$ besteht, ein nach Fox entnommener α_S-Wert für einen niedrigeren Salzgehalt gilt als tatsächlich vorhanden ist.

Dieser Tabelle entnehmen wir nun den c_S-Wert, der der Temperatur und dem Salzgehalte der Wasserprobe entspricht und erhalten c_{CO_2} durch die Gleichung 15) (vgl. Seite 14) in Molen pro Liter.

Die Berechnung von c_{CO_2} kann auch direkt mit Hilfe der Konzentrationskonstante K_{c_1} geschehen. Die Gleichungen 10) und 21) geben nämlich

46) $$c_{CO_2} = c_{HCO_3'} \cdot \frac{a_{H\cdot}}{K_{c_1}} = \frac{\text{Titr.-Alk.}}{1 + \frac{2K_2'}{a_{H\cdot}}} \cdot \frac{a_{H\cdot}}{K_{c_1}}.$$

Tabelle 22. Löslichkeit des CO_2 in $NaCl$-Lösungen, entha

α_S = cm³ CO_2 } pro Liter einer Lösung vom Salzgehalt
c_S = Mol CO_2 }

t°		−2	−1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
S ‰																
0	α_0 =	1890	1790	1713	1646	1584	1527	1473	1424	1377	1331	1282	1237	1194	1154	1117
	c_0 =	0.0849	.0804	.0770	.0739	.0712	.0686	.0662	.0640	.0619	.0598	.0576	.0556	.0536	.0518	.0502
2	α_S =	1871	1773	1697	1630	1569	1512	1459	1410	1364	1318	1270	1225	1183	1144	1107
	c_S =	.0840	.0796	.0762	.0732	.0705	.0679	.0655	.0633	.0613	.0592	.0570	.0550	.0531	.0514	.0497
4	α_S =	1853	1756	1680	1615	1554	1498	1445	1397	1350	1305	1258	1214	1172	1133	1097
	c_S =	.0832	.0789	.0755	.0726	.0698	.0673	.0649	.0628	.0606	.0586	.0565	.0545	.0526	.0509	.0493
6	α_S =	1834	1739	1664	1599	1539	1483	1431	1383	1337	1293	1246	1203	1162	1123	1087
	c_S =	.0824	.0781	.0748	.0718	.0691	.0666	.0643	.0621	.0601	.0581	.0560	.0540	.0522	.0504	.0488
8	α_S =	1816	1722	1648	1584	1524	1469	1417	1370	1324	1280	1234	1191	1151	1113	1077
	c_S =	.0816	.0774	.0740	.0712	.0685	.0660	.0636	.0615	.0595	.0575	.0554	.0535	.0517	.0500	.0484
10	α_S =	1798	1705	1632	1569	1509	1455	1403	1356	1311	1267	1222	1180	1140	1103	1068
	c_S =	.0808	.0766	.0733	.0705	.0678	.0654	.0630	.0609	.0589	.0569	.0549	.0530	.0512	.0496	.0480
12	α_S =	1779	1689	1616	1554	1495	1440	1389	1343	1298	1255	1210	1169	1130	1093	1058
	c_S =	.0799	.0759	.0726	.0698	.0672	.0647	.0624	.0603	.0583	.0564	.0544	.0525	.0508	.0491	.0475
14	α_S =	1761	1672	1601	1539	1480	1426	1375	1330	1285	1243	1198	1158	1119	1083	1048
	c_S =	.0791	.0751	.0719	.0691	.0665	.0641	.0618	.0597	.0577	.0558	.0538	.0520	.0503	.0486	.0471
16	α_S =	1744	1656	1585	1524	1466	1412	1362	1317	1272	1230	1187	1147	1109	1073	1039
	c_S =	.0783	.0744	.0712	.0685	.0658	.0634	.0612	.0592	.0571	.0552	.0533	.0515	.0498	.0482	.0467
18	α_S =	1726	1640	1570	1509	1451	1398	1348	1304	1260	1218	1175	1136	1098	1063	1029
	c_S =	.0775	.0737	.0705	.0678	.0652	.0628	.0606	.0586	.0566	.0547	.0528	.0510	.0493	.0478	.0462
20	α_S =	1708	1623	1554	1494	1437	1385	1335	1291	1247	1206	1163	1125	1088	1053	1020
	c_S =	.0767	.0729	.0698	.0671	.0646	.0622	.0600	.0580	.0560	.0542	.0522	.0505	.0489	.0473	.0458
22	α_S =	1691	1607	1539	1480	1423	1371	1322	1278	1235	1194	1152	1114	1078	1043	1010
	c_S =	.0760	.0722	.0691	.0665	.0639	.0616	.0594	.0574	.0555	.0536	.0518	.0500	.0484	.0468	.0454
24	α_S =	1673	1591	1524	1465	1409	1357	1309	1265	1223	1182	1140	1103	1068	1034	1001
	c_S =	.0752	.0715	.0685	.0658	.0633	.0610	.0588	.0568	.0549	.0531	.0512	.0496	.0480	.0464	.0450
26	α_S =	1656	1575	1509	1451	1395	1344	1296	1252	1210	1170	1129	1093	1058	1024	992
	c_S =	.0744	.0708	.0678	.0652	.0627	.0604	.0582	.0562	.0544	.0526	.0507	.0491	.0475	.0460	.0446
28	α_S =	1639	1560	1494	1436	1382	1330	1283	1240	1198	1159	1118	1082	1048	1015	983
	c_S =	.0736	.0701	.0671	.0645	.0621	.0597	.0576	.0557	.0538	.0521	.0502	.0486	.0471	.0456	.0442
30	α_S =	1622	1544	1479	1422	1368	1317	1270	1228	1186	1147	1107	1072	1038	1005	973
	c_S =	.0729	.0694	.0664	.0639	.0614	.0592	.0570	.0552	.0533	.0515	.0497	.0482	.0466	.0451	.0437
32	α_S =	1605	1529	1464	1408	1354	1304	1257	1215	1174	1136	1096	1061	1028	996	964
	c_S =	.0721	.0687	.0658	.0633	.0608	.0586	.0565	.0546	.0527	.0510	.0492	.0477	.0462	.0447	.0433
34	α_S =	1588	1513	1449	1394	1340	1291	1244	1203	1162	1124	1085	1051	1018	986	955
	c_S =	.0713	.0680	.0651	.0626	.0602	.0580	.0559	.0540	.0522	.0505	.0487	.0472	.0457	.0443	.0429
36	α_S =	1572	1498	1435	1380	1327	1278	1231	1191	1150	1113	1074	1041	1009	977	946
	c_S =	.0706	.0673	.0645	.0620	.0596	.0574	.0553	.0535	.0517	.0500	.0482	.0468	.0453	.0439	.0425
38	α_S =	1556	1483	1420	1366	1314	1265	1219	1179	1139	1101	1064	1031	999	968	937
	c_S =	.0699	.0666	.0638	.0614	.0590	.0568	.0548	.0530	.0512	.0495	.0478	.0463	.0449	.0435	.0321
40	α_S =	1540	1468	1406	1352	1300	1252	1207	1167	1127	1090	1053	1021	990	959	929
	c_S =	.0692	.0659	.0632	.0607	.0584	.0562	.0542	.0524	.0506	.0490	.0473	.0459	.0445	.0431	.0417

gr *NaCl* pro 1 kg Lösung bei verschiedenen Temperaturen.

den CO_2-Druck von einer Atmosphäre ausübt.

15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
1019	985	956	928	902	878	854	829	804	781	759	738	718	699	682	665
.0458	.0442	.0429	.0417	.0405	.0394	.0384	.0372	.0361	.0351	.0341	.0332	.0322	.0314	.0306	.0299
1010	977	948	920	894	871	847	822	798	775	753	732	713	694	677	660
.0454	.0439	.0426	.0413	.0402	.0391	.0380	.0369	.0358	.0348	.0338	.0329	.0320	.0312	.0304	.0296
1001	968	940	913	887	864	840	816	791	769	747	727	707	689	672	655
.0450	.0435	.0422	.0410	.0398	.0388	.0377	.0366	.0355	.0345	.0336	.0326	.0318	.0310	.0302	.0294
992	960	932	905	880	856	833	809	785	763	741	721	702	683	667	650
.0446	.0331	.0419	.0406	.0395	.0384	.0374	.0363	.0353	.0343	.0333	.0324	.0315	.0307	.0300	.0292
983	951	924	897	872	849	826	803	779	757	736	716	697	678	662	646
.0442	.0427	.0415	.0403	.0392	.0381	.0371	.0361	.0350	.0340	.0331	.0322	.0313	.0304	.0297	.0290
975	943	916	890	865	842	820	796	773	751	730	710	691	673	657	641
.0438	.0424	.0412	.0400	.0388	.0378	.0368	.0358	.0347	.0337	.0328	.0319	.0310	.0302	.0295	.0288
966	935	908	882	858	835	813	790	767	745	724	705	686	668	652	636
.0434	.0420	.0408	.0396	.0385	.0375	.0365	.0355	.0344	.0335	.0325	.0317	.0308	.0300	.0293	.0286
957	927	900	875	851	829	806	783	760	739	719	699	681	663	647	631
.0430	.0416	.0404	.0393	.0382	.0372	.0362	.0352	.0341	.0332	.0323	.0314	.0306	.0298	.0291	.0283
949	919	892	867	844	822	800	776	754	733	713	694	676	658	642	626
0426	.0413	.0401	.0389	.0379	.0369	.0359	.0349	.0339	.0329	.0320	.3312	.0304	.0296	.0288	.0281
940	911	885	860	836	815	793	770	748	727	707	689	670	653	637	622
0422	.0409	.0398	.0386	.0376	.0366	.0356	.0346	.0336	.0326	.0318	.0309	.0301	.0293	.0286	.0279
932	903	877	853	829	808	786	764	742	721	702	683	665	648	632	617
0419	.0406	.0394	.0383	.0372	.0363	.0353	.0343	.0333	.0324	.0315	.0307	.0299	.0291	.0284	.0277
923	895	870	845	822	801	780	757	736	716	696	678	660	643	628	612
0415	.0402	.0391	.0380	.0369	.0360	.0350	.0340	.0331	.0322	.0313	.0305	.0296	.0289	.0282	.0275
915	887	862	838	815	794	773	751	730	710	691	673	655	638	623	608
0411	.0398	.0387	.0376	.0366	.0357	.0347	.0337	.0328	.0319	.0310	.0302	.0294	.0287	.0280	.0273
907	879	854	831	808	788	767	745	724	704	685	667	650	633	618	603
0407	.0395	.0384	.0373	.0363	.0354	.0345	.0335	.0325	.0316	.0308	.0300	.0292	.0284	.0278	.0271
898	871	847	824	801	781	760	738	718	699	680	662	645	629	613	599
0403	.0391	.0380	.0370	.0360	.0351	.0341	.0332	.0323	.0314	.0305	.0297	.0290	.0282	.0275	.0269
890	863	840	816	794	774	754	732	712	693	674	657	640	624	609	594
0400	.0388	.0377	.0366	.0357	.0348	.0339	.0329	.0320	.0311	.0303	.0295	.0288	.0280	.0273	.0267
882	856	832	809	788	768	748	726	707	687	669	652	635	619	604	590
0396	.0384	.0374	.0363	.0354	.0345	.0336	.0326	.0318	.0309	.0301	.0293	.0285	.0278	.0271	.0265
874	848	825	802	781	761	741	720	701	682	663	646	630	614	599	585
0393	.0381	.0371	.0360	.0351	.0342	.0333	.0323	.0315	.0306	.0298	.0290	.0283	.0276	.0269	.0263
866	840	817	795	774	755	735	714	695	676	658	641	625	609	594	581
0389	.0377	.0367	.0357	.0348	.0339	.0330	.0321	.0312	.0304	.0295	.0288	.0281	.0273	.0267	.0261
858	833	810	788	767	748	729	708	689	671	653	636	620	604	590	576
0385	.0374	.0364	.0354	.0345	.0336	.0327	.0318	.0309	.0301	.0293	.0286	.0279	.0271	.0265	.0259
850	825	803	781	761	742	722	702	684	665	648	631	615	600	585	572
0382	.0371	.0361	.0351	.0342	.0333	.0324	.0315	.0307	.0299	.0291	.0283	.0276	.0269	.0263	.0257

3. Berechnung von $c_{HCO_3'}$ und $c_{CO_3''}$.

$c_{HCO_3'}$ wird nach der Gleichung 21) erhalten:

47) $$c_{HCO_3'} = \frac{\text{Titr.-Alk.}}{1+\frac{2K_2'}{a_{H\cdot}}} = \frac{1}{k_{HCO_3'}} \cdot \text{Titr.-Alk.}$$

Wir benötigen also zur Berechnung die Kenntnis der Titr.-Alk. und pH.

Beschriebenerweise wird zuerst pK_2' der Tabelle 16 entnommen und sodann $1/k_{HCO_3'}$ mit Hilfe der Differenzzahl $(pK_2' - pH)$ aus der Tabelle 19 gefunden. Diese Zahl mit der Titrationsalkalinität multipliziert gibt $c_{HCO_3'}$.

$c_{CO_3''}$ erhalten wir aus der Gleichung 18) oder aus 20):

47 a) $$c_{CO_3''} = \frac{K_2'}{a_{H\cdot}} \cdot c_{HCO_3'} = \frac{K_2'}{a_{H\cdot}} \cdot \frac{\text{Titr.-Alk.}}{k_{HCO_3'}} = \frac{1}{k_{CO_3''}} \cdot \text{Titr.-Alk.}$$

wo

$$k_{CO_3''} = \frac{a_{H\cdot}}{K_2'}\left(1+\frac{2K_2'}{a_{H\cdot}}\right).$$

Zur Erleichterung der Berechnung haben wir in der Tabelle 19 auch die Grösse $1/k_{CO_3''}$ eingetragen und berechnen somit $c_{CO_3''}$ in ähnlicher Weise wie $c_{HCO_3'}$.

Es mag hervorgehoben werden, dass zusammengehörende Werte von $1/k_{HCO_3'}$ und $1/k_{CO_3''}$ direkt angeben, ein wie grosser Teil der Alkalinität jeweils als Bikarbonat bzw. Karbonat zugegen ist.

4. Berechnung der Totalkohlensäure.

Die Gesamtkohlensäure wird aus der Summe der einzelnen Konstituenten erhalten:

48) $$c_{\Sigma CO_2} = c_{CO_2} + c_{HCO_3'} + c_{CO_3''}.$$

Der vollständige Ausdruck geht aus den Gleichungen 46), 47) und 47 a) hervor:

48 a) $$c_{\Sigma CO_2} = \frac{\text{Titr.-Alk.}}{1+\frac{2K_2'}{a_{H\cdot}}}\left(1+\frac{a_{H\cdot}}{K_{c_1}}+\frac{K_2'}{a_{H\cdot}}\right).$$

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich dass man für die Berechnung der Totalkohlensäure, wenn K_{c_1} und K_2' bekannt sind, nur der Kenntniss der Titrationsalkalinität und des p_H nötig hat.

Wir haben die Berechnung für die in den Tabellen 20 angeführten Temperatur-, Chlor- und pH-Zahlen und unter Voraussetzung der Gültigkeit der erwähnten Relation

$$\text{Titr.Alk.} = 0.123 \cdot Cl\,{}^0/_{00}$$

durchgeführt. Die so erhaltenen ΣCO_2-Werte sind als untere Reihen in demselben Tabellensystem 20 eingetragen. Aus der erwähnten Interpolationstafel (Fig. 10) können wir ΣCO_2 auch graphisch entnehmen.

Tabelle 23.

Cl ‰	Titr.-Alk.	pH	ΣCO_2 Mol/Liter	
			beob.	ber.
3.10	$1.34 \cdot 10^{-3}$	8.39	$1.300 \cdot 10^{-3}$	$1.27 \cdot 10^{-3}$
		8.53	.25	.24
		8.54	.24	.24
		8.88	.14	.15
		8.97	.09	.11
4.87	$2.17 \cdot 10^{-3}$	9.11	1.64	1.64
6.92	$1.65 \cdot 10^{-3}$	8.14	1.59	1.56
		8.45	.50	.47
		8.45	.49	.47
		8.72	.37	.36
		8.84	.31	.31
12.07	$1.96 \cdot 10^{-3}$	8.01	1.84	1.82
		8.18	.77	.76
		8.35	.71	.68
		8.52	.57	.59
		8.67	.51	.51
19.21	$2.35 \cdot 10^{-3}$	8.63	1.67	1.66
		8.66	.63	.64
		8.94	.46	.46
		9.02	.40	.43

Mittlere Abweichung $= \pm 0.02 . 10^{-3}$

Für den Fall, dass wiederum die analytisch ermittelte Titr.-Alk. mit der aus der Relation zu erhaltenden nicht übereinstimmt, korrigieren wir nach demselben Prinzip, wie oben bei der Berechnung von p_{CO_2} beschrieben. Zuerst wird ΣCO_2 der Tabelle entnommen, als ob die Relation richtig wäre, und dann mit dem Verhältnis der richtigen und der dem Cl-Gehalte entsprechenden Titr.-Alk. ($= 0.123 \cdot Cl$) multipliziert:

$$49) \qquad c_{\Sigma CO_2}(\text{korr.}) = c_{\Sigma CO_2}(\text{der Tabelle}) \cdot \frac{\text{Titr.-Alk.}}{0.123 \cdot Cl\,‰}.$$

Zur Prüfung der Übereinstimmung experimenteller und berechneter Werte haben wir die $c_{\Sigma CO_2}$-Bestimmungen aus der Versuchsserie IV zur Bestimmung von pK_2' (Tabelle 13) nach unseren Gleichungen berechnet und in der Tabelle 23 zusammengestellt.

Der Anschluss der Analysenzahlen an die berechneten Kurven geht auch aus Fig. 9 hervor. Die schwarzen Punkte beziehen sich auf Werte, die bei der Berechnung von pK_2' verwendet wurden. Die Kurven besitzen Umkehrpunkte, die sich mit abnehmendem pK_2' nach links verschieben. Die hohe Lage der Kurve für $Cl = 4.87$ ‰ rührt von der künstlich erhöhten Titr.-Alk. her. (Vgl. Tabelle 13).

5. Berechnung der Kohlensäurekonstituenten in grösseren Meerestiefen.

Die in der Tabelle 18 (Seite 55) gegebenen Druckkoeffizienten der Dissociationskonstanten $\Delta pK_1'$ und $\Delta pK_2'$ können wir benutzen, um die verschiedenen Konstituenten der Kohlensäure in gegebenen Tiefen zu berechnen. Die Berechnungsweise ist in der erwähnten Arbeit von Buch und Stina Gripenberg beschrieben. Sie fusst auf der Anwendung derselben Gleichungen, die oben für die Berechnung des Oberflächenwassers ausgeführt sind, und geht ferner davon aus, dass die Totalkohlensäure und Titrations-

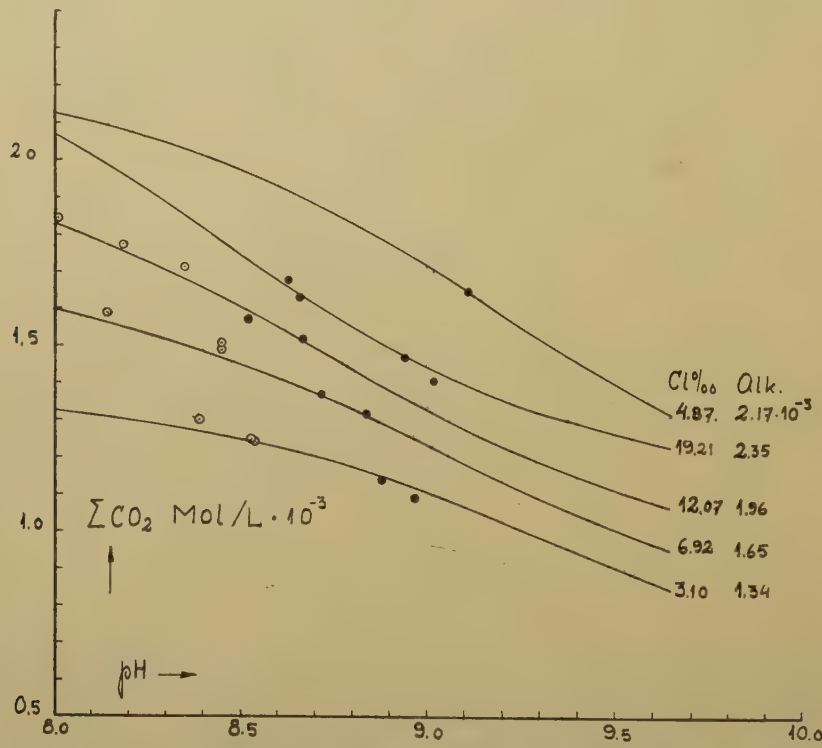


Fig. 9. Beobachtete Werte der Totalkohlensäure, verglichen mit berechneten. Die Kurven zeigen den Verlauf der nach den Angaben im Abschnitt VIII, 4 berechneten ΣCO_2-Werte mit pH. Die ● bezeichneten beziehen sich auf Messungen, welche bei der Bestimmung von pK_2' verwendet wurden, die ⊙ bezeichneten wurden zufolge ungünstiger Zusammensetzung der Versuchslösungen nicht mitverwertet.

alkalinität beim Heraufbringen der Wasserprobe an die Oberfläche nur um soviel geändert wird, als der vorherigen Zusammenpressung des Wassers entspricht. Bei Anwendung von Gewichts- statt Volumenkonzentrationen würden diese ganz unverändert bleiben.

Obiger Arbeit entnehmen wir nur das für die vorliegenden Zwecke notwendige, und das Hauptresultat, dass am gemessenen pH eine Korrektur vorzunehmen ist. Eine aus der Tiefe an die Oberfläche gebrachte Wasserprobe hat ihren Gleichgewichtszustand geändert und wir müssen demnach den Wert des an der Oberfläche gemessenen pH auf den in der Tiefe vorhandenen Druck reduzieren. Es ergibt sich ferner, dass die Korrektur ΔpH von pH selbst abhängig ist, was darauf zurückzuführen ist, dass die

erste Dissoziationskonstante viel stärker vom Drucke beeinflusst wird als die zweite, so dass in saurem Milieu, wo die Dissoziation im wesentlichen nach der ersten Stufe vor sich geht, *pH* viel stärker mit dem Drucke abnimmt als im alkalischen. Ausserdem ergeben die Druckkoeffizienten von Brander, dass für das im Meere vorkommende *pH*- und Druckgebiet die *pH*-Änderung dem Druckzuwachse praktisch proportional ist. Das Resultat der Berechnung ist in der Tabelle 24 zusammengestellt[1]), welche die ΔpH-Werte angibt, die pro 1000 Meter Tiefenzuwachs vom gemessenen (für den Oberflächenzustand gültigen) *pH* abzuziehen ist, oder

$$pH \text{ (Tiefe)} = pH \text{ (Oberfläche)} - \Delta pH \frac{\text{Tiefe in Metern.}}{1000}$$

Tabelle 24.

pH (Oberfläche)	ΔpH
7.5	0.035
7.7	0.028
7.9	0.023
8.1	0.021
8.3	0.020
8.5	0.020

Die Titrationsalkalinität und die Totalkohlensäure können wir ohne Berücksichtigung des Drucks bestimmen, die Totalkohlensäure also mit dem an der Oberfläche gemessenen *pH* unter Anwendung z. B. der Interpolationstafel. Wollen wir für den Fall der allergrössten Tiefen der Zusammenpressung Rechnung tragen, so haben wir die gefundenen Konzentrationen mit dem Verhältnis der specifischen Gewichte des Meerwassers in der Tiefe (s_m) und an der Oberfläche (s_0) zu multiplizieren. Wir haben die Berechnung für Wasser von 19.5 ‰ und die Temp. 5° durchgeführt. Die kleine Tabelle 25 zeigt, in welchen Tiefen die Zusammenpressung gerade 1 bis 4 % beträgt.

Tabelle 25.

$\frac{s_m}{s_0}$	1.010	1.020	1.030	1.040
Tiefe in Metern	2200	4700	7300	9800

Die übrigen Konstituenten c_{CO_2}, $c_{HCO_3'}$, $c_{CO_3''}$, berechnen wir genau wie oben (Abt. 1—4) beschrieben ist, unter Einführung der für die entsprechenden Tiefen korrigierten Werte von *pH*, pK_1', pK_2' und der Titrationsalkalinität.

Als allgemeines Ergebnis der Berechnungen des Druckeinflusses mag zum Schluss

[1]) Die Abhängigkeit von ΔpH von zwei Dissoziationskonstanten bedingt theoretisch auch eine Abhängigkeit des ΔpH vom Chlorgehalte und der Temperatur, und zwar deshalb, weil die beiden Dissoziationskonstanten von diesen Faktoren in verschiedenem Masse beeinflusst werden. Für das in den grösseren Meerestiefen vorhandene sehr enge Temperatur- und Chlorgebiet, können wir diesen Umstand jedoch vernachlässigen und uns bei der Berechnung von ΔpH auf nur einen mittleren Salz- und Temp.-Wert beschränken. Die Tabelle ist für $Cl = 19.5$ ‰ und die Temperatur 0°—5° berechnet.

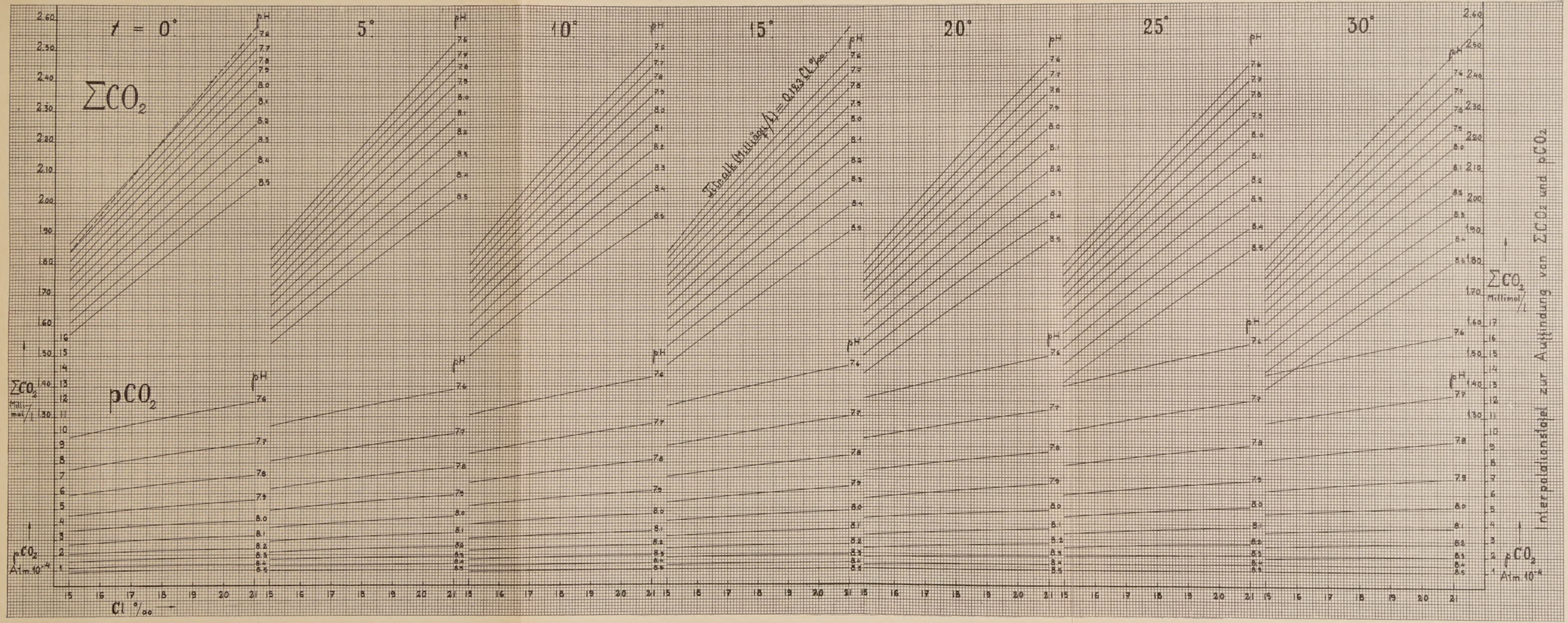
zusammengefasst werden, dass der Gleichgewichtszustand in der Tiefe, verglichen mit dem an der Oberfläche, dadurch charakterisiert ist, dass *pH* mit zunehmender Tiefe abnimmt, das Wasser also saurer wird, womit eine Verkleinerung der Konzentration der freien Kohlensäure, und eine Vergrösserung derjenigen der Bikarbonationen verbunden ist. Dagegen wird die Karbonationen-Konzentration nur wenig verändert.

Literaturverzeichnis.

1. Biilmann, Einar. Kinhydroners brintning. Festskrift udg. af Københavns Universitet. København 1920. (Ausgedehnte Literatur über die Chinhydronmethode findet sich u. a. auch in Clarks Lehrbuch (16) S. 417.)
2. — L'électrode à quinhydrone et ses applications. Bulletin Soc. Chim. [IV] **41** S. 213 (1927).
3. Biilmann, E. und Langseth-Jensen, A. Sur le potential de l'électrode à quinhydrone par rapport à l'électrode à hydrogène. Bulletin Soc. Chim. [4] **41** S. 151 (1927).
4. Biilmann, E. und Krarup, I. The Temperature Coefficient of the Quinhydrone Electrode. Journ. Chem. Soc. **125** S. 1954 (1924).
5. Biilmann, E. und Lund, H. Sur l'électrode à quinhydrone. Ann. chim. [9] **16** S. 321 (1921).
6. Bjerrum, N. Die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen und ihre Wirkungen. Ergebnisse d. exakten Naturwissensch. **5** S. 125 (1926). Siehe auch Literaturhinweise in Clarks Lehrbuch (16) S. 593.
7. Bjerrum, Niels und Gjaldbæk, K. J. Undersögelser over de Faktorer, som bestemmer Jordbundens reaktion. Den kgl. Veterinær- og Landbohöjskoles Aarsskrift 1919 S. 48—91.
8. Bjerrum, Niels und Unmack, Augusta. Elektrometrische Messungen mit Wasserstoffelektroden in Mischungen von Säuren und Basen mit Salzen. Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab. Mathem.-fys. Meddel. IX, 1 (1929).
9. Bohr, Chr. Definition und Methode zur Bestimmung der Invasions- und Evasionskoefficienten bei der Auflösung von Gasen in Flüssigkeiten. Ann. d. Physik u. Chemie. Neue Folge **68** S. 500 (1899).
10. Brander, Einar. Der Einfluss des Druckes auf das Leitvermögen der Elektrolyte. Societas Scientiarum Fennica. Comment. Phys. Mat. VI. 8. (1932).
11. Buch, K. Über die Alkalinität, Wasserstoffionenkonzentration, Kohlensäure und Kohlensäuretension im Wasser der Finnland umgebenden Meere. Finnländische hydrographisch-biologische Untersuchungen Nr. 14 Helsingfors (1917).
12. — Über die *pH*-Bestimmungen des Wassers nach der Chinhydronmethode. Societas Scientiarum Fennica, Comment. Phys. Math. T. IV Nr. 21 (1928).
13. — Die *pH*-Bestimmung des Meerwässers etc. Merentutkimuslaitoksen julkaisu, Havsforskningsinstitutets skrift Nr. 53 Helsingfors (1928).
14. — Die Kohlensäurefaktoren des Meerwassers I und II. Diese Veröffentlichungsserie Vol. LXVII S. 51—88 (1930).
15. — Apparat för bestämning av koldioxid uti en gasblandning. Finska kemistsamfundets meddelanden (1931), Heft 3—4.
16. — und Gripenberg Stina: Über den Einfluss des Wasserdruckes auf *pH* und das Kohlensäuregleichgewicht in grösseren Meerestiefen. Conseil permanent international pour l'exploration de la mer. Journal du Conseil. Vol. VII No. 2 (1932).
17. Clark, Mansfield W. The determination of Hydrogen Ions. 3 edit. Baltimore (1928).
18. Debye, P. und Hückel, E. Zur Theorie der Elektrolyte I. Physikalische Zeitschr. **24** S. 185 (1923). Siehe auch Clarks Lehrbuch (16), S. 489.
19. Dittmar, W. Challenger Reports: Physics and Chemistry I. S. 189 u. 204. Ref. Krümmel: Handbuch d. Ozeanographie I 2. Aufl. (1907), S. 218 u. 219.

20. Faurholt, C. Studier over Kuldioxyd og Kulsyre etc. Dissert. Kopenhagen (1924).
21. Fox, Chas J. J. On the Coefficient of Absorption of the Atmospheric Gases in Distilled Water and in Sea Water, Part II. Carbonic Acid. Conseil perman. intern. pour l'explor. de la mer. Publ. de Circonstance Nr. 44 S. 10 (1909).
22. Gjaldbæk, J. K. Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-Fys. Medd. Kopenhagen **5** Heft 9 1924 (Herstellung der Kalomelelektroden); Pharmacopée française aus Hagers Handbuch d. pharmaceutischen Praxis **2** (1902) S. 41 (Darstellung von Kalomel). Cit. Bjerrum und Unmack. Siehe (8) S. 24.
23. Greenberg, D. M. and Moberg, E. G. The Relation of the Buffer Mechanism of Sea Water to the Solubility of Calcium Carbonate. Scripps Institution of Oceanography. University of California, La Jolla Calif. Private briefliche Mitteil. durch Prof. Vaughan, Direktor des Institutes. (1931).
24. Güntelberg E. und Schiödt, E. Über den mittleren Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions und Bikarbonations in Kaliumchlorid und konzentrierten Natriumchloridlösungen etc. Zeitschr. phys. chem. **135** S. 393—443 (1928).
25. Hasselbalch, K. A. Elektrometrische Reaktionsbestimmungen kohlensäurehaltiger Flüssigkeiten. Biochem. Zeitschr. **30** S. 317 (1910). Ref. Warburg (49), S. 241.
26. Hastings, Baird A. and Sendroy, Julius Ir. The Effect of Variation in Ionic Strength on the Apparent First and Second Dissociation Constants of Carbonic Acid. Journ. Biol. Chem. LXV Nr. 2 S. 445—455 (1925).
27. van 't Hoff. Gleichung der Reaktionsisochore. Siehe z. B. Nernst: Theoretische Chemie 8—10. Aufl. (1921) S. 723.
28. Kendall, James. The Specific Conductivity of Pure Water in Equilibrium with Atmospheric Carbon Dioxide. Journ. Amer. Chem. Soc. **38** S. 1480 (1916).
29. Kolthoff, J. M. und Wonter Bosch. Biochem. Zeitschr. **183** Heft 4—6 S. 434 (1927). Cit. Mislowitzer (34), S. 215.
30. Krogh, August. On the Tension of Carbonic Acid in Natural Waters and especially in the Sea. Meddelelser om Grønland. Vol. XXVI S. 342 (1904).
31. Lewis, G. N., Brighton, T. B. and Sebastian, R. L. A Study of Hydrogen and Calomelectrodes. Journ. Amer. Chem. Soc. **39** S. 2245 (1917).
32. Lewis, G. N. and Randall, M. The Activity Coefficient of Strong Electrolytes. Journ. Amer. Chem. Soc. **43** S. 1112 (1921).
33. Linderström-Lang, K. Maalinger med Kinhydron-Elektroden. Meddelelser fra Carlsberg-Laboratoriet **16** Nr. 3 Copenhagen (1925).
34. Martens, F. F. und Grünbaum, F. Über eine Neukonstruktion des Königschen Spektralphotometers. Ann. d. Phys. [4] **12** S. 984—1003 (1903).
35. Mislowitzer, Ernst. Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Flüssigkeiten. Berlin, Verl. Julius Springer (1928).
36. Palitzsch, S. Über die Anwendung von Borax- und Borsäure-Lösungen bei der colorimetrischen Messung der Wasserstoffionenkonzentration. Biochem. Zeitschr. **70** S. 333 (1915). Siehe auch Compt. rend. Lab. Carlsberg **11** S. 199 auch cit. in Clarks Lehrbuch (16) S. 213.
37. Pettersson, O. och Ekman, G. Grunddragen af Skageracks och Kattegats hydrografi. K. Sv. Vetensk. Akad. Handl. **24** Nr. 11 S. 19 (1891).
38. Ramage, W. D. and Miller, R. C. The Salt Error of Cresol Red. Journ. Amer. Chem. Soc. **47** S. 1230. Ref. in Clarks Lehrb. (16) S. 182.
39. Saunders, J. T. The Hydrogen-ion Concentration of Natural Waters I. The Relation of *pH* to the Pressure of Carbon Dioxide. The British Journ. of Experim. Biology. Vol. IV, Nr. 1, S. 45—72 (1926).
40. Schloesing, Th. Sur la dissolution du carbonate de chaux par l'acide carbonique. Compt. rend. **74** I 1553 (1872). — Sur la constance de la proportion d'acide carbonique dans l'air. Compt. rend. **90** I 1410 (1880). — Eine ausführliche Beschreibung seiner Versuche und Entwickelung seiner Ideen findet sich auch in Encyclopédie chimique, Paris 1885, Tome X.

41. Sörensen, S. P. L. Enzymstudien II. Biochemische Zeitschr. **21** S. 131—304 (1909). Ergänzung zu Enzymstudien II. Ibid. **22** S. 305—356 (1909).
42. Sörensen, S. P. L. and Linderström-Lang, K. On the Determination and Value of π_0 in Electrometric Measurements of Hydrogen-ion Concentrations. Compt. rend. des travaux d. Laboratoire Carlsberg. 15 Vol. Nr. 6. Copenhague (1924).
43. Sörensen, S. P. L. und Palitzsch, S. Om en ny indikator α-Naphtolphtalein etc. Meddelelser fra Carlsberg Lab. **9** Hefte 1 S. 5 (1910).
44. Sörensen, S. P. L. und Palitzsch, S. Über den Salzfehler bei der colorimetrischen Messung der Wasserstoffionenkonzentration des Meerwassers. Biochem. Zeitschr. **51** S. 307 (1913). Ref. in Clarks Lehrb. (16) S. 180.
45. Tammann, G. und Tofaute, W. Einfluss des Druckes auf das Leitvermögen von Säurelösungen. Zeitschr. anorg. Ch. **182** S. 353—381 (1929). Daselbst auch Hinweise auf ältere Literatur.
46. Thompson, Thomas, G., Johnston, William R. and Wirth, Henry E. The Sulfate-Chlorinity Ratio in Ocean Waters. Conseil permanent international pour l'exploration de la mer. Journal du Conseil VI Nr. 2 S. 246—251 (1931).
47. Valeur, A. Ann. chim. et phys. **21** S. 547 (1900). Cit. Mislowitzer (34), S. 215.
48. Walker, A. C., Bray, M. B. und Johnston, John. Equilibrium in Solutions of Alkali Carbonates. Journ. Amer. Chem. Soc. XLIX S. 1235—56 (1927).
49. Walker, J. und Cormack, W. The Dissociation of very weak Acids. Journ. Chem. Soc. **77** S. 5 (1900).
50. Warburg, E. J. Carbonic Acid Compounds and Hydrogen Ion Activities in Blood and Salt Solutions. The Biochem. Journ. Vol. XVI S. 153—340 (1922).
51. Wattenberg, Hermann. Über die Bestimmung der Alkalinität des Meerwassers. Ann. d. Hydrographie u. Maritimen Meteorologie, Jahrg. 58 Heft. VIII S. 277 (1930).
52. — Über den Kalkgehalt des Oceanwassers. II. Mitt. Die Verteilung im Atlantischen Ozean, Annalen der Hydr. usw. Bd. 59. S. 273 (1931).
53. — Die Beziehung zwischen *pH* und freier Kohlensäure im Atlantischen Ozean. Revue d. ges. Hydrobiologie u. Hydrographie, Bd. 26. S. 462 (1932).
54. Witting, R. Untersuchungen zur Kenntnis der Wasserbewegungen und der Wasserumsetzung in den Finnland umgebenden Meeren. Societas scientiarum Fennica. Finnländische hydrographisch-biologische Untersuchungen Nr. 2 S. 173 (1908).


t = 0°
5°
10°
15°
20°
25°
30°
ΣCO2
pCO2
pH
Cl ‰
Titralk. (Millival/l) = 0,123 Cl ‰
ΣCO2 Millimol/l
pCO2 Atm. 10⁻⁴
Interpolationstafel zur Auflösung von ΣCO2 und pCO2